ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobein; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOLLIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

8e CAHIER

Molybdène, Vanadium et Titane

Par M. PARMENTIER
Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1886

MOLYBDÈNE

Par F. PARMENTIER

Éq. · = 48. Poids atomique : = 96.

HISTORIQUE

Le molybdène a été découvert, en 1778, par Scheele, dans un minerai qu'on avait confondu jusqu'à lui avec le graphite. Ce minerai, semblable, comme aspect extérieur, à la plombagine, est un sulfure de molybdène, dont le grillage à l'air donna à Scheele une terre acide, volatile à haute température, comme l'acide arsénieux. C'est Hjelm, chimiste suédois, qui, en 1782, retira de cette terre acide un métal auquel il donna le nom grec du graphite (μολύβδαινα) et l'acide de Scheele reçut le nom d'acide molybdique.

ÉTAT NATUREL

Les deux minerais les plus importants du molybdène sont le bisulfure de molybdène MoS^2 et le molybdate de plomb PbO, MoO^3. Le sulfure naturel de molybdène (*molybdénite, molybdänglanz*) se trouve ordinairement en masses lamellaires dans les terrains anciens, au Cumberland, en Norwège, en Saxe, en Corse, etc. Le molybdate de plomb (*Melinose, Wulfenit, Gelbbleierz*) forme des couches ou des filons dans les terrains supérieurs des calcaires de transition (Bleiberg, Forstenkirchen, Garmisch, etc.). On a trouvé aussi de l'acide molybdique (*molybdite*) souvent associé à la molybdénite, et paraissant dû à l'altération de ce sulfure (Tyrol, Suède, Chili, etc.); du molybdate d'oxyde de molybdène ou oxyde bleu (*islémannite*); du molybdate d'urane (*molybdurane*); du molybdate de fer (*molybdoferrite*); du molybdate de fer et de cobalt (*pétéraïte*). Enfin, certaines fontes, certaines scories ferrugineuses contiennent, d'après Wœhler (*Mineral-analysen*, Gœttingen, 1861, p. 167 et 170), une certaine quantité de molybdène; les scories ferrifères provenant du traitement des minerais de cuivre de Mansfeld contiennent, d'après Heine (*Jour. pr. Chem.*, t. IX, p. 204), de 9 à 28 pour 100 de molybdène. H. Debray en a trouvé récemment de petites quantités dans la cérite.

PRÉPARATION DU MOLYBDÈNE

1° Pour avoir le molybdène à l'état métallique, on réduit en général l'acide molybdique, le molybdate d'ammoniaque ou un oxyde de molybdène, par l'hydrogène, à haute température. Cette opération exige de nombreuses précautions quand on veut avoir le métal pur, et comme c'est sur cette réduction qu'est fondée l'une des méthodes qui ont servi à déterminer l'équivalent du molybdène, nous allons indiquer tout d'abord le procédé qui a servi à H. Debray (*Comptes rendus de l'Acad.*, 13 avril 1868; *Bull. de la Soc. de chim.*, t. X, p. 152) pour faire cette réduction.

L'acide molybdique doit être sublimé, pour être pur, dans un tube de platine. Celui qui a été volatilisé dans la porcelaine contient, dans les parties compactes qui touchent le tube, un peu de silice et d'alumine, que l'on met en évidence en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque; l'acide molybdique attaque en effet facilement la porcelaine, à la température à laquelle il peut se condenser.

L'acide sublimé est extrêmement volumineux: pour le rendre compacte, afin d'opérer sur un grande quantité de matière, il faut le transformer en molybdate d'ammoniaque : ce sel donne, par une calcination ménagée, un acide dense et parfaitement exempt d'oxydes inférieurs.

On opère d'abord la transformation de l'acide, qui est volatil, en oxyde rouge fixe, en le chauffant dans un courant d'hydrogène, à la plus basse température possible; cette réduction s'effectue dans un tube de verre; elle est toujours accompagnée du transport d'une partie de la matière qui va former un anneau brun en avant de la nacelle. On achève la réduction dans un tube en porcelaine vernissé, à une température très élevée, et en prolongeant l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau.

A cette température, le molybdène attaque et réduit la porcelaine partout où il la touche. Il faudra donc rejeter toutes les portions du métal qui ont touché les parois de la nacelle, si l'on opère la réduction dans une nacelle de porcelaine. Mais pour la détermination de l'équivalent, il est nécessaire d'employer des nacelles de platine, et encore y a-t-il légère attaque du platine par le molybdène. Il faut avoir soin de protéger la nacelle dans laquelle on fait la réduction au moyen d'une mince feuille de platine. Le platine, sous l'influence de l'hydrogène, réduit la porcelaine et lui prend du silicium et de l'aluminium.

Enfin, il faut éviter l'emploi de bouchons de liège, susceptibles de se décomposer quand ils sont chauffés et de donner des gaz carburés, auxquels le molybdène emprunte facilement du carbone. H. Debray employait des tubes de porcelaine, munis à l'une de leurs extrémités d'une longue tubulure étroite, par laquelle arrivait l'hydrogène; l'autre extrémité était munie d'une allonge.

On purifie l'hydrogène par le procédé de H. Sainte-Claire Deville, c'est-à-dire en le faisant passer dans un long tube renfermant de la tournure de cuivre et chauffé au rouge; on le dessèche avec de la potasse fondue.

Cette opération, pour donner du molybdène pur, doit être faite à la tempéra-

ture du ramollissement de la porcelaine; ce n'est qu'à cette *température qu'on peut être sûr qu'il y a réduction complète.*

2° La réduction des composés oxygénés de molybdène peut être faite dans un creuset brasqué, à haute température. Mais, dans ces conditions, le molybdène s'allie au charbon et donne naissance à une véritable fonte; on obtient un métal fusible à une température à laquelle le molybdène pur ne peut être fondu. Les molybdates alcalins riches en acide molybdique peuvent également être réduits dans un creuset brasqué et donner une matière présentant un commencement de fusion. Hjelm et Bucholz ont eu, de cette façon, du molybdène à moitié fondu, et Bucholz a même obtenu des culots arrondis du poids de quatre grammes.

3° Wœhler et Uslar (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCIV, p. 256) ont isolé le molybdène métallique par la réduction des chlorures de molybdène au moyen de l'hydrogène; la réduction se fait dans un tube de verre chauffé au rouge. Le métal se dépose contre les parois du tube sous la forme d'un miroir brillant, d'une couleur un peu plus claire que celle de l'acier; on peut le détacher, et il présente alors une certaine maléabilité.

4° Loughlin (*Jahr. Ber.*, 1868, 220; 1869, 288) a pu obtenir du molybdène à l'état métallique en chauffant deux parties d'acide molybdique avec trois parties de cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine luté, et placé dans un deuxième creuset de porcelaine, l'intervalle étant rempli de noir animal.

5° Enfin il faut signaler un moyen d'avoir du molybdène pur sans avoir besoin de faire passer l'hydrogène sur les oxydes de molybdène, pendant un temps très long et à une température très élevée : ce procédé consiste à enlever à la matière incomplètement réduite les composés oxygénés au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique. Il se forme, comme l'a fait voir H. Debray, un chlorhydrate d'acide molybdique (MoO^3,HCl) volatil, et le métal reste pur dans la nacelle qui sert à faire l'opération. Ce procédé a été employé par Meyer et Haass (*Deut. Chem. Ber.*, 1873, p. 991) et par Liechti et Kempe.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU MOLYBDÈNE

Le molybdène pur se présente sous la forme d'une poudre métallique d'un gris cendré, susceptible de poli et qui conduit l'électricité. Il paraît infusible quand il est pur. Les échantillons qu'on a obtenus fondus contiennent, d'après H. Debray, des matières étrangères. Il a vainement essayé de fondre du molybdène réduit par l'hydrogène, dans un creuset de charbon de cornue entouré d'une enveloppe épaisse en chaux vive, dans un fourneau où l'on brûlait des escarbilles au moyen d'un courant d'air forcé. Dans un pareil foyer de chaleur, on peut fondre le platine et le quartz, comme l'a fait voir H. Sainte-Claire-Deville, et cependant les particules du métal n'y subissent aucun rapprochement. H. Debray n'a réussi à fondre le molybdène qu'en chauffant le creuset de charbon enveloppé de chaux vive pour empêcher l'oxydation, dans la flamme du chalumeau oxhydrique. On obtient ainsi une température supérieure à celle de

la fusion du platine et capable de fondre le rhodium et l'iridium, mais non l'osmium.

Cette opération donne un corps blanc, dont l'éclat se rapproche de celui de l'argent. Il raye le verre et la topaze avec facilité; il ne peut être poli par l'acier ou par la poudre de bore; un frottement prolongé ne fait que l'égrener. Sa densité est de 8,6. Mais ce n'est pas du molybdène pur; il contient de 4 à 5 pour 100 de charbon. On doit donc considérer jusqu'ici le molybdène pur comme infusible.

La densité des différents échantillons de molybdène qu'on a examinés varie de 7,5 (Hjelm) à 8,6 (H. Debray). La chaleur spécifique de ce corps est de 0,07218 d'après Regnault, de 0,0659 d'après Dulong et Petit.

Le molybdène (Verdet, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3e série, t. CLII, p. 162) est magnétique.

Voici, d'après Thalen, le spectre fourni par le molybdène (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 4e série, t. XVIII, p. 242) :

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orangé	6029,0	1
	5887,5	1
	5856,5	2
Jaune	5791,0	3
	5750,0	3
	5687,5	3
	5649,0	4
	5631,0	4
	5569,0	1
	5510,0	5
	5531,5	1
	5505,0	1
	5360,0	4
Vert	4979,0	5
Bleu	4867,5	4
	4829,5	4
	4818,0	4
	4757,5	4
	4730,5	4
	4706,5	4
Indigo	4536,0	4
	4475,0	4
	4433,5	4
	4411,5	4
	4380,5	4
	4326,0	4
	4227,5	3

ÉQUIVALENT DU MOLYBDÈNE

Les premières recherches faites sur l'équivalent du molybdène, en appliquant des méthodes peu sûres, avaient conduit Beazélius, Svanberg et Struve, Berlin, à admettre pour équivalent du molybdène le nombre 46, voisin des

nombres fournis par leurs analyses. Ce nombre est trop faible ; cependant c'est celui qui a été adopté jusqu'à ces dernières années, en Allemagne, dans les recherches sur le molybdène.

Dumas le premier est arrivé au nombre 48, nombre que les recherches postérieures sont venues confirmer (*Annales de Phys. et de Chim.*, 3e série, t. LV, p. 142). Dumas a déterminé l'équivalent du molybdène en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène, à haute température. La moyenne des résultats fournis par cinq expériences faites sur des échantillons bien blancs, est exactement 48 de molybdène par 24 d'oxygène.

H. Debray, par la même méthode, mais en s'entourant de toutes les précautions qui sont signalées dans la préparation du molybdène pur (la faible quantité de matière entraînée pendant le commencement de la réduction était recueillie, traitée par l'acide azotique et l'ammoniaque, calcinée et remise avec le reste du produit), est arrivé, comme moyenne, au nombre 47,97. — Rammelsberg, après avoir d'abord proposé un nombre différent de 48, a repris (*Deut. Chem. Gesselsch.*, t. IX, p. 1776) ses expériences et conclu au même nombre; il trouve comme moyenne la valeur 48,09. Enfin Meyer (*Ann. der Pharm.*, t. CLXIX, p. 360), en se servant des analyses de Liechti et Kempe, faites sur différents chlorures de molybdène, est arrivé au même résultat.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MOLYBDÈNE

Le molybdène est inaltérable à l'air à la température ordinaire; quand on vient à élever sa température, il s'oxyde au rouge naissant, en donnant d'abord un oxyde brun, puis, à la longue, un oxyde bleu; à une température plus élevée, il se convertit en acide; il brûle sans flamme, fume, et il se dépose sur les parties froides de l'appareil dans lequel se fait l'opération, des cristaux blancs d'acide molybdique. Le molybdène n'est dissous ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique; l'acide sulfurique concentré l'oxyde avec dégagement d'acide sulfureux et formation de bioxyde de molybdène ou d'oxyde bleu. — L'acide azotique l'attaque rapidement; si le métal est en excès, il se forme de l'azotate de molybdène; si c'est l'acide qui prédomine, il y a production d'acide molybdique qui se dépose. L'eau régale ou un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique l'oxydent et le dissolvent facilement. Une dissolution étendue de potasse est sans action sur lui, même à chaud; la potasse fondue l'oxyde lentement avec dégagement d'hydrogène; cependant, au contact de l'air, cette oxydation est assez rapide. Le salpêtre fondu l'attaque rapidement, et il se forme du molybdate de potasse. La vapeur d'eau est décomposée lentement, à une température élevée, par le molybdène; il y a production d'hydrogène et des différents oxydes du molybdène (Regnault). Les vapeurs d'iode sont sans action sur lui; les vapeurs de brome l'attaquent ainsi que celles de chlore et il y a production de bromures et chlorures en l'absence d'oxygène; d'oxybromures et d'oxychlorures quand l'oxygène peut intervenir, soit amené avec le brome ou le chlore, soit déjà combiné au molybdène. La dissolution du chlore dans l'eau l'oxyde et le dissout.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU MOLYBDÈNE

PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE (MoO)

Cet oxyde, qui a été obtenu par Blomstrand (*J. pr. Chem.*, t. LXXVII, p. 91) par l'action de la potasse concentrée sur le protobromure de molybdène, n'a pas été étudié.

SESQUIOXYDE (Mo^2O^3)

Ce corps a été décrit par Berzélius sous le nom de protoxyde; c'est Blomstrand, puis Rammelsberg, qui ont fait connaître sa vraie composition.

Berzélius l'obtient en dissolvant un molybdate dans une petite quantité d'eau, versant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur jusqu'à ce que le précipité, d'abord produit, soit redissous, et ajoutant du zinc distillé. La liqueur devient bleue, rouge brun, puis noire, et contient alors du chlorure de zinc et du chlorure de sesquioxyde de molybdène, d'où les alcalis précipitent une masse floconneuse qui est l'hydrate de sesquioxyde. Pour séparer l'oxyde de zinc du sesquioxyde de molybdène, on verse dans la liqueur la quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter seulement le sesquioxyde de molybdène que l'on lave à l'eau ammoniacale, puis à l'eau distillée. D'après Blomstrand, on ne peut enlever les dernières traces d'oxyde de zinc qu'en lavant le précipité avec une dissolution faible d'acide chlorhydrique. Quand la matière est bien lavée, on la comprime entre du papier, et on la sèche ensuite dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. — Le sesquioxyde récemment précipité est noir; pendant les lavages, il devient plus clair en s'oxydant.

Pour l'avoir exempt de zinc, on peut prendre une dissolution acide d'un sel de bioxyde de molybdène ou d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique, la verser sur du mercure et ajouter peu à peu un amalgame alcalin peu riche en métal alcalin, pour que l'action soit lente, et précipiter par l'ammoniaque le sesquioxyde de molybdène formé.

On peut, au moyen de l'acide chlorhydrique et du zinc, réduire l'acide molybdique fondu ou cristallisé sans que le sesquioxyde formé se dissolve. Il conserve la forme de l'acide molybdique, paraît anhydre et s'oxyde très facilement pendant le lavage.

Kobell (*J. pr. Ch.*, t. XLI, p. 158), en réduisant du molybdate de plomb par le cuivre en présence de l'acide chlorhydrique, a constaté, au moyen du permanganate de potasse, que la réduction de l'acide molybdique entraîne une perte de 16,47 pour 100 d'oxygène. Rammelsberg (*Ann. Pogg.*, t. CXXVII, p. 285) a trouvé, par la même méthode, une perte de 16 pour 100; en réduisant le molybdate d'ammoniaque par la même méthode, il a trouvé une perte en oxygène de 14,98 à 17,39 pour 100, et, en réduisant l'acide molybdique, une perte de 17,61 pour 100.

Enfin Blomstrand obtient ce corps par l'action de la potasse sur le sesquichlorure de molybdène.

La composition de l'hydrate peut être représentée par la formule :

$$Mo^2O^3,3HO.$$

	Calculé.	Trouvé (Blomstrand).
Mo..............	65,30	65,65
O...............	16,33	»
HO..............	18,37	19,73

L'hydrate de sesquioxyde de molybdène peut être rendu anhydre quand on le chauffe doucement dans le vide ; si, après que toute l'eau s'est dégagée, on continue à le chauffer dans le vide jusqu'au rouge naissant, il prend feu et produit une déflagration vive et scintillante. Il devient alors noir comme de la poix et n'est plus soluble dans les acides. Quand l'oxyde contient de l'oxyde de zinc, il ne présente plus le phénomène de déflagration.

Chauffé à l'air, cet oxyde s'enflamme, brûle faiblement et se convertit en acide molybdique. Il n'est soluble ni dans la potasse, ni dans l'ammoniaque, ni dans les carbonates alcalins fixes. Le carbonate d'ammoniaque le dissout à froid et le précipite à l'ébullition.

SELS DE SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE

Les acides ne dissolvent que difficilement l'hydrate de sesquioxyde de molybdène, plus difficilement cet oxyde déshydraté, à basse température, et nullement, quand il a été calciné. Les sels produits, quand ils sont solides, sont gris foncé ou noirs ; leurs dissolutions sont noires ou, en présence d'un excès d'acide, de couleur pourpre et presque opaques. Ils ont une saveur astringente, nullement métallique. Ils sont moins oxydables à l'air que les sels de bioxyde, de sorte qu'on peut évaporer assez facilement leurs dissolutions. — L'hydrogène sulfuré en précipite à la longue un sulfure brun foncé. — Les alcalis et les carbonates alcalins, sauf le carbonate d'ammoniaque à froid, y produisent un précipité de sesquioxyde. — Le phosphate de soude donne, avec ces sels, un précipité insoluble de phosphate de sesquioxyde de molybdène. — Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité d'un sulfure brun jaunâtre soluble dans un excès de réactif. — Le cyanure jaune produit avec eux un précipité brun foncé soluble dans un excès de réactif ; le cyanure rouge, un précipité brun rougeâtre.

BIOXYDE DE MOLYBDÈNE (MoO^2)

1° *Bioxyde anhydre.* — Ce corps se produit dans un certain nombre de circonstances, telles que la calcination à basse température du molybdène, du sesquioxyde de molybdène à l'air, la réduction de l'acide molybdique ou du molybdate de sous-oxyde de mercure dans de l'hydrogène sec également à basse température.

Svanberg et Struve ont obtenu ce corps sous forme d'une poudre brune brillante, en réduisant pendant plusieurs heures au rouge vif, du trimolybdate de soude ou de potasse dans l'hydrogène, et lavant à l'eau le produit obtenu. Il s'est produit du bioxyde de molybdène, de l'eau et du molybdate neutre, d'après l'équation :

$$NaO,3MoO^3 + 2H = NaO,MoO^3 + 2MoO^2 + 2HO.$$

Ullik l'a préparé en fondant du molybdate de soude dans un creuset de porcelaine, avec le tiers de son poids de zinc qu'il ajoute par petites portions. Il chauffe jusqu'à ce que la masse cristalline qui entoure le zinc ne soit plus baignée de liquide. La masse refroidie est mise en digestion alternativement avec de la potasse caustique et de l'acide chlorhydrique. Après un certain nombre de lavages à l'eau, le bioxyde de molybdène reste sous forme de prismes d'un bleu violet foncé, d'un rouge violet, par transmission, et d'un bel éclat métallique.

H. Debray a obtenu le bioxyde de molybdène par le procédé très simple qui consiste à chauffer l'acide molybdique dans le mélange gazeux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone obtenu par la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

Les procédés précédents donnent le bioxyde pur quand les opérations ont été bien conduites. — Bucholz et Berzélius ont préparé ce corps au moyen de matières pouvant fournir de l'azote et de l'hydrogène. Aussi le bioxyde qu'ils ont obtenu contient-il toujours, d'après Uhrlaub (*Jah. Ber.*, 1857, p. 197) et Tuttle (*Jah. Ber.*, 1857, p. 194), ces deux corps.

Bucholz, qui a découvert le bioxyde de molybdène, tasse du molybdate d'ammoniaque dans un creuset de Hesse, et, après l'avoir bien couvert, le porte à une haute température dans un fourneau à vent. L'ammoniaque cède de son hydrogène à l'oxygène de l'acide molybdique, et on obtient des écailles cristallines présentant un reflet métallique ; leur couleur rappelle celle du cuivre. Le corps, ainsi préparé, retient de l'acide molybdique, qu'il est possible de séparer du bioxyde de molybdène, mais cet oxyde reste combiné à de l'azote.

Berzélius chauffe rapidement un mélange de molybdate de soude bien sec et de chlorhydrate d'ammoniaque placés dans un creuset de platine couvert, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées de sel ammoniac. La masse refroidie est lavée à l'eau bouillante, qui dissout le sel marin, et avec une dissolution faible de potasse caustique qui enlève l'acide molybdique qui pourrait y adhérer. On a ainsi une poudre noire, brune quand elle est sèche, et qui à la lumière solaire paraît brillante.

Composition.	Calculé.	Ullik.		Berzélius.	Bucholz.
Mo...........	75	74,85	74,95	75	73
O............	25	»	»	»	»

Propriétés. — Le bioxyde de molybdène préparé par ces différentes méthodes est insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique ; l'acide nitrique l'oxyde rapidement et le transforme en acide molybdique. La potasse en dissolution n'agit pas sur lui ; la potasse fondue l'oxyde lentement en l'absence

de l'air avec dégagement d'hydrogène; en présence de l'air, l'oxydation est plus rapide, et il y a formation de molybdate de potasse. Un courant de chlore sec le transforme à basse température en oxychlorure de molybdène MoO^2Cl volatil, qui se dépose sur les parois froides du tube.

HYDRATE DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE

Pour préparer ce corps, Berzélius indique les procédés suivants : 1° on fait digérer du molybdène en poudre avec une dissolution concentrée d'acide molybdique dans un autre acide, de préférence l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur qui commence à se colorer en bleu ait pris une couleur rouge gris foncé; on précipite alors par l'ammoniaque l'oxyde formé; 2° on dissout, dans l'eau, le chlorure de molybdène obtenu en faisant passer un courant de chlore sec sur du molybdène, et on précipite par l'ammoniaque la dissolution formée.

L'hydrate ainsi obtenu possède la couleur rouille comme le sesquioxyde de fer hydraté et pourrait être confondu avec lui comme aspect. D'après Braun (*Journ. fur prak. Chem.*, t. LXXXIX, p. 125), le sulfocyanure de potassium donnerait avec ses sels la coloration rouge caractéristique des sels de sesquioyde de fer. Cet hydrate est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge; il est précipité de sa dissolution en présence des matières salines. Conservé pendant un certain temps en vase clos, il se prend en gelée, comme le sesquioxyde de fer soluble, avec lequel, ainsi qu'on le voit, il présente des analogies frappantes, et ne perd point sa transparence. Évaporée à l'air, la dissolution de cet oxyde se prend d'abord en gelée, puis se transforme en un hydrate brun foncé qui n'est plus soluble dans l'eau.

SELS DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

L'oxyde anhydre n'est pas salifiable et l'hydrate précipité ne se dissout que difficilement dans les acides. Pour préparer les sels de bioxyde de molybdène, on peut, ou dissoudre l'hydrate dans les acides, ou, plus facilement, attaquer le molybdène par les acides dont on veut avoir les sels en présence d'acide azotique qu'on ajoute peu à peu, ou encore faire digérer le molybdène en présence de l'acide molybdique et des acides dont on veut avoir les sels, jusqu'à disparition de la couleur bleu foncé et apparition d'une coloration d'un rouge brun. Les sels ainsi obtenus sont presque noirs quand ils sont anhydres; hydratés, ils sont rouges, et donnent dans l'eau une dissolution d'un rouge brun. Ils ont une saveur âcre, légèrement acide et laissent un arrière-goût métallique. Leurs dissolutions chauffées à l'air s'oxydent facilement et bleuissent. En présence du zinc, ils sont réduits et donnent naissance à un précipité d'hydrate de sesquioxyde. L'hydrogène sulfuré y donne, au bout de quelque temps, un précipité brun de sulfure. En présence des alcalis, ils donnent un précipité de bioxyde soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque étendue. Les carbonates de potasse et de soude produisent aussi avec eux un précipité qui se redissout dans

un excès de réactif. Ils donnent avec le phosphate de soude un précipité brun clair. Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite un sulfure soluble dans un excès de réactif. Les cyanures jaune et rouge fournissent avec eux un précipité brun foncé soluble dans en excès de réactif.

OXYDE VERT OLIVE [Mo^3O^5 (?)]

Quand on fait digérer, en vase clos, entre 40 et 60 degrés, deux parties de molybdène réduit en poudre et une partie d'acide molybdique, avec beaucoup d'eau, il se produit, au bout de quelques jours, une coloration bleue, puis verte, de laquelle le chlorhydrate d'ammoniaque solide précipite un oxyde vert, soluble dans l'eau pure. On obtient encore une matière analogue en faisant digérer ensemble les dissolutions dans les acides de l'oxyde brun et de l'oxyde bleu, et précipitant la dissolution par l'ammoniaque. Mais l'eau permet dans ce cas de séparer les deux oxydes.

OXYDE BLEU. — MOLYBDATE D'OXYDE DE MOLYBDÈNE [Mo^3O^8 ou Mo^2O^5 (?)]

Cet oxyde s'obtient à l'état anhydre et à l'état hydraté. Il se produit par l'oxydation incomplète du molybdène et des sesquioxyde et bioxyde. On le prépare ordinairement par la réduction de l'acide molybdique et des molybdates.

OYYDE ANHYDRE

Berlin l'obtient en calcinant dans un creuset à l'abri de l'air, un mélange d'une partie de molybdate ordinaire d'ammoniaque avec deux parties d'acide molybdique. Quand la masse est fondue, elle est reprise par l'eau et débarrassée de l'excès d'acide molybdique par une dissolution d'ammoniaque. Avec un excès de molybdate d'ammoniaque, on obtiendrait des matières moins riches en oxygène. Il faut remarquer que l'oxyde préparé de cette façon contient de l'azote. Il se présente sous forme d'une poudre brillante d'un éclat violacé.

Buff et Wœhler (*Ann. Pharm.*, t. CX, p. 275) l'ont obtenu en cristaux brillants de couleur cuivrée, se colorant en bleu à l'air, bons conducteurs de l'électricité, en faisant passer dans de l'acide molybdique fondu dans un tube en U un courant voltaïque.

Analyses.	Calculé.	Berlin.	Wœhler.
Mo	69,23	69,26	69,33
O	30,77	»	»

OXYDE HYDRATÉ

C'est à Bucholz qu'on doit la première préparation nette de ce corps. Il triture ensemble une partie de molybdène avec deux parties d'acide molybdique, et fait

bouillir le tout quelque temps dans de l'eau. Il obtient ainsi une dissolution bleue, qu'il considère comme un acide inférieur du molybdène. La trituration de deux parties d'acide molybdique et de deux parties de bioxyde de molybdène et l'ébullition de la matière avec l'eau, fournit la même dissolution bleue.

Berzélius prépare cette matière à l'état solide en ajoutant goutte à goutte une dissolution de bioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique à une dissolution saturée, ou au moins peu étendue, de molybdate ordinaire d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre et on lave le précipité couleur indigo obtenu, avec du sel ammoniac, qui ne le dissout presque pas. Si l'on se sert d'eau pure pour enlever le sel ammoniac, une partie de la poudre se dissout, et le liquide qui passe, possède une coloration bleue si foncée, qu'elle paraît opaque. Quand ce corps a été lavé à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, qui n'en abandonne pas par le refroidissement. On peut le sécher à l'air libre sans qu'il s'oxyde et sans qu'il perde de sa solubilité dans l'eau.

Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, t. CXXVII, p. 290) l'obtient en mélangeant les dissolutions du bioxyde de molybdène et de l'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique et lavant le précipité produit avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

Maschke (*Analy. Zeit.*, t. XII, p. 384) réduit par le sucre ou la glucose la dissolution du molybdate de chaux dans l'acide chlorhydrique étendu, et précipite l'oxyde formé par du sel marin ou par du chlorure de calcium.

Cet oxyde est, à l'état solide, d'un bleu foncé semblable à de l'indigo. Il rougit la couleur bleue de tournesol; il possède une saveur âcre, métallique. Chauffé dans le vide, il perd son eau et devient insoluble dans l'eau. A l'air, il se transforme, à haute température, en acide molybdique. L'ammoniaque et la potasse lui enlèvent de l'acide molybdique et laissent un dépôt de bioxyde; les alcalis, en dissolutions extrêmement étendues le dissolvent en entier et ne laissent précipiter du bioxyde qu'à l'ébullition. Il se dissout dans les acides et donne avec eux des combinaisons non cristallisables, mais paraissant cependant bien définies. L'alcool ne le dissout que peu, l'eau davantage, surtout à chaud; les matières salines en solutions concentrées le précipitent presque totalement; les corps oxydants le décolorent rapidement et le transforment en acide molybdique.

La composition de ce corps peut être représentée par la formule :

$$Mo^3O^8,5\,HO.$$

	Calculé.	Rammelsberg.	
Mo	56,92	57,61	56,32
O	25,29	»	»
HO	17,79	18,38	18,66

Rammelsberg lui donne la formule $Mo^2O^5,3HO$ qui coïncide moins bien que la formule proposée avec les données de l'analyse. Berzélius lui a donné la formule Mo^5O^{14}.

Depuis longtemps on a essayé de se servir de cette belle matière bleue comme matière colorante; malheureusement elle est difficile à fixer sur les tissus et les nombreux essais tentés dans cette voie n'ont guère abouti tant à cause de la

cherté relative de la matière première que de la difficulté d'avoir des teintes bien franches et surtout bien durables.

ACIDE MOLYBDIQUE

ACIDE ANHYDRE (MoO^3)

Ce composé, le plus stable et le plus important des composés oxygénés du molybdène, est le point de départ de tous les autres composés du molybdène. Aussi de nombreuses et importantes recherches ont été faites pour obtenir cet acide pur et en quantités notables. On le retire, soit du bisulfure naturel, soit du molybdate de plomb.

1° *Préparation au moyen du sulfure de molybdène.* — Berzélius réduit ce minéral en poudre fine et le grille au rouge naissant dans un creuset jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement d'acide sulfureux. Il obtient ainsi une poudre jaune sale, qui est de l'acide molybdique impur. Pour purifier cet acide, il le dissout dans l'ammoniaque, filtre la liqueur et la soumet à l'évaporation ; pendant cette évaporation, une certaine quantité de matières étrangères se dépose encore. Il filtre encore et fait cristalliser en ajoutant un excès d'ammoniaque, pour remplacer celle qui s'est évaporée. Il se forme des cristaux de molybdate d'ammoniaque, qui sont calcinés à une température aussi basse que possible, jusqu'à ce que la masse d'abord grise, puis brune, puis bleue, soit devenue jaune pâle à chaud, blanchâtre à froid.

Ce procédé ne nous paraît pas devoir permettre d'éliminer toutes les impuretés et, en particulier, l'acide phosphorique.

Wœhler (*Ann. Ph.*, C, 376, J.-B., 1856, 374) chauffe le sulfure de molybdène dans un tube de verre peu fusible, traversé par un courant d'air et fait sublimer, dans les parties froides, l'acide produit.

Brunner (*Jahr. Ber.*, 1858, 156) est arrivé à préparer d'assez grandes quantités d'acide molybdique en calcinant le sulfure de molybdène, mélangé à de la pierre ponce en menus fragments ou du sable grossier dans un têt en fer, dissolvant l'acide formé, dans l'ammoniaque, recommençant un certain nombre de fois la même opération sur le résidu insoluble. La matière dissoute est additionnée d'une faible quantité de sulfhydrate d'ammoniaque, évaporée à siccité et légèrement calcinée, puis traitée à nouveau par de l'ammoniaque et ainsi transformée en molybdate d'ammoniaque cristallisé.

Svanberg et Struve (*Journ. für Prakt. chem.*, t. XLIV, p. 257; *An. de Millon et Reiset*, 1849, p. 153) ont employé une méthode très sûre et qui donne un produit très pur. Ils réduisent en poudre fine le sulfure de molybdène assez pur déjà venant de Lindas, en Suède, le grillent à l'air et dissolvent l'acide molybdique formé, par l'ammoniaque. La dissolution filtrée est souillée de petites quantités d'alumine, d'oxyde de cuivre et d'acide phosphorique; pour éliminer ces matières, on ajoute un excès de carbonate de potasse et l'on évapore le tout à siccité. Il se sépare de l'alumine, que l'on éloigne par filtration. On

évapore à sec et on calcine la matière dans un creuset de platine. Le résidu lavé à l'eau, abandonne sur le filtre la petite quantité d'alumine et l'oxyde de cuivre qui ont pu être précipités, et donne une dissolution formée de molybdate, de sulfate, de carbonate et de phosphate de potasse; cette dissolution est de nouveau évaporée à siccité, et le résidu sec est mélangé avec le double de son poids de soufre et calciné dans un creuset ou dans un ballon que l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de soufre. Le mélange complexe ainsi obtenu est lavé à l'eau chaude, puis avec une dissolution étendue et chaude de carbonate de potasse, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent claires, et que l'on ait une belle matière noire qui est le bisulfure de molybdène. Ce sulfure, lavé finalement avec un peu d'acide chlorhydrique, ne retient plus traces de matières étrangères, ce dont on s'assure en le calcinant à l'air dans un creuset de platine; il doit se volatiliser sans résidu. Le sulfure artificiel ainsi obtenu est transformé en acide molybdique par le grillage ou par l'action de l'acide nitrique.

Dans cette méthode, si l'on n'a pas soin de chauffer très fortement le sulfure produit, il peut rester du sulfure d'arsenic.

2° *Préparation de l'acide molybdique par le molybdate de plomb.* — Pour préparer de l'acide molybdique pur au moyen du molybdate de plomb, le moyen le plus sûr, quoique un peu long, nous paraît devoir être le suivant, qui est employé depuis longtemps au laboratoire de l'École normale.

Le molybdate de plomb, finement pulvérisé, est traité par une dissolution étendue d'acide chlorhydrique; le mélange est agité de temps en temps, puis lavé à l'eau; on s'est débarrassé ainsi des carbonates, d'une partie des phosphates et d'un certain nombre d'oxydes. On met la matière bien lavée en suspension dans de l'ammoniaque, et on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'agiter fréquemment et de chauffer doucement la dissolution. Quand la liqueur est devenue d'un beau rouge et qu'elle est bien saturée d'hydrogène sulfuré, on la filtre; on soumet, à nouveau, le résidu, broyé, s'il est nécessaire, au même traitement, et la dissolution de sulfmolybdate d'ammoniaque ainsi obtenue est traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à précipitation totale du trisulfure de molybdène, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur surnageante est bien claire. Le précipité brun formé est lavé par décantation, puis jeté sur un filtre et desséché à basse température. On l'introduit ensuite dans un creuset de terre entouré d'un deuxième creuset, l'intervalle des deux étant garni de menus fragments de charbon, et on la porte à la plus haute température que puisse supporter le creuset, pour volatiliser les sulfures volatils en même temps qu'on décompose le trisulfure en soufre et en bisulfure. Le bisulfure qu'on obtient ainsi doit être d'un beau noir. Il est projeté par petites portions dans l'acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique, et transformé en acide molybdique blanc, qu'on lave à l'eau. De cette façon, toutes les impuretés sont enlevées et même le vanadium qu'il est si difficile de séparer du molybdène, est, comme nous l'avons constaté, entraîné dans ce dernier lavage. L'acide molybdique ainsi obtenu doit encore être dissous dans de l'ammoniaque qu'on verse sur le filtre, et le molybdate d'ammoniaque est encore soumis à une ou deux cristallisations, puis grillé.

Ullik (*Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 204; *Zeit. für Prak. Chem.*,

t. IV, p. 690; *Bull. Société chim.*, t. XI, p. 230) traite le molybdate de plomb finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique étendu comme on le fait dans la méthode précédente, puis par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; il se dépose dans cette dernière opération du chlorure de plomb peu soluble dans l'acide chlorhydrique et il se forme de l'acide molybdique qui reste dissous. La liqueur filtrée est évaporée, et, si elle est très bleue, elle est additionnée d'une petite quantité d'acide azotique et amenée à siccité. La matière ainsi obtenue est finement pulvérisée, puis reprise par l'ammoniaque, qui précipite l'oxyde de fer, l'alumine, un peu de chlorure de plomb basique, et la dissolution obtenue, additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque, est encore filtrée et amenée à cristalliser. Le molybdate d'ammoniaque obtenu est soumis à plusieurs cristallisations, qui ont pour but de le débarrasser d'une petite quantité de magnésie qu'il retient. Les cristaux obtenus sont calcinés à l'air par petites portions (10 grammes environ).

Elbers (*Ann. Pharm.*, t. LXXXIII, p. 215) emploie un procédé permettant d'opérer rapidement sur de grandes masses. Il attaque le molybdate de plomb par quantités de 2 à 5 kilogrammes, par de l'acide sulfurique concentré. La masse constamment agitée est chauffée jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se dégager, puis on la laisse refroidir et on l'additionne d'eau; le sulfate de plomb formé reste à l'état de précipité, et l'acide molybdique demeure dissous. La dissolution filtrée est bleue. On l'additionne d'une petite quantité d'acide nitrique, on l'évapore et on fait volatiliser la majeure partie des acides; la masse desséchée est lavée à l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique; les eaux de lavage dissolvent l'acide phosporique et un peu d'acide molybdique qu'on peut récupérer en majeure partie par une nouvelle évaporation à siccité.

Christl (*Dingl.*, t. CXXIV, p. 398) retire l'acide molybdique du molybdate de plomb en faisant fondre ce minéral finement pulvérisé avec son poids de carbonate de soude dans un creuset de fer ou dans un creuset de Hesse. Il se forme de l'oxyde de plomb et du molybdate de soude qu'on décante, qu'on dissout dans l'eau et qu'on évapore à siccité en présence de l'acide nitrique. Le nitrate de soude formé est séparé de l'acide molybdique par lavage. Elbers, dans cette préparation, ajoute à la matière de la limaille de fer, pour réduire l'oxyde de plomb et empêcher la perforation des creusets de terre.

Wœhler fait fondre le molybdate de plomb avec son poids de flux noir et autant de soufre, dissout dans l'eau le sulfmolybdate de potasse formé et précipité le sulfure de molybdène, comme on l'a indiqué dans une des méthodes précédentes.

Le commerce fournit actuellement du molybdate d'ammoniaque obtenu par divers procédés, et le plus souvent impur. H. Debray (*Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1098) purifie ce corps en le mélangeant avec du chlorhydrate d'ammoniaque, le chauffant dans un creuset infusible au rouge, lavant à l'eau le résidu solide formé. Ce résidu est formé d'un mélange de molybdène, d'oxydes, d'azoture et de bisulfure de molybdène; on le grille à l'air ou bien on l'oxyde par l'acide azotique.

Propriétés de l'acide anhydre. — Cet acide se présente sous forme d'une

poudre blanche, friable, semblable à du talc; quand il est fondu, il se présente sous forme d'une masse grisâtre, cristalline, d'un poids spécifique variant de 3,49 à 4,39, suivant son état d'agglomération plus ou moins grand. Sublimé, il se présente sous forme d'aiguilles allongées, brillantes, appartenant au système orthorhombique. Des cristaux étudiés par Nordenskiöld (*Pogg. Ann.*, t. CXXII, p. 160) présentent les faces p, g^1, h^1, $a\,\frac{2}{3}$, a^2, a^3. On a $p\,a^3 = 157°,7'$; $p\,a^2 = 148°5'$; $p\,a\,\frac{3}{2}$, 140°,3. Quand on le chauffe, il devient jaune citron, fond, puis se sublime lentement dans un vase fermé, plus rapidement dans un vase ouvert. Pour l'avoir sublimé, on peut le chauffer dans un creuset couvert par un couvercle concave, dans lequel on maintient de l'eau froide, ou mieux dans un tube long de platine sortant en partie du fourneau.

Il est à peine soluble dans l'eau qui n'en dissout que 1/2 gramme par litre, rougit le tournesol et brunit le papier de curcuma. Il se dissout ou plutôt se combine aux acides, et donne avec eux des sels très intéressants ou plutôt des acides complexes.

HYDRATE D'ACIDE MOLYBDIQUE (MoO^3, 2HO)

Cet hydrate est jusqu'ici le seul hydrate bien défini de l'acide molybdique. Il se produit quand on abandonne, en vase clos, une dissolution de molybdate alcalin dans l'acide nitrique. Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant le mode de préparation et le degré de concentration des liqueurs, apparaît un précipité cristallin jaunâtre, dont la production continue pendant des années. Il ne peut pas être obtenu à volonté comme dans les liqueurs sursaturées, par l'introduction dans la dissolution de cristaux de même espèce; il se forme à la longue. Les solutions des molybdates alcalins dans l'acide chlorhydrique ne le fournissent pas même après un repos de plusieurs années. Avec l'acide nitrique, des liqueurs, où la cristallisation est en train depuis cinq ans, contiennent encore beaucoup d'acide molybdique dissous.

Les cristaux qui le composent sont en général microscopiques. Ce sont des prismes appartenant au système clinorhombique, très peu inclinés et présentant des modifications sur les angles *e*. Ils sont très peu solubles dans l'eau qui, à 15 degrés, n'en dissout guère que 0gr,5 par litre. Ils s'effleurissent à l'air et dans le vide, où ils perdent la moitié de l'eau qu'ils contiennent et donnent un hydrate jaune MoO^3,HO. La matière ainsi obtenue est entièrement volatile dans l'air et dans un courant d'acide chlorhydrique.

Composition.	Calculé.	F. Parmentier.		Millingk.
MoO^3.........	80	80,04	80,06	79,01
HO...........	20	19,76	19,94	20,09

L'existence de cet hydrate et la composition donnée sont signalées comme communication privée de la part de Millingk dans le *Dictionnaire* de Gmelin-Kraüt, t. II, p. 171.

F. Parmentier (*Comptes rendus*, 6 novembre 1882), sans connaître cette communication, a trouvé à ce corps la même composition que Millingk, mais il n'est pas d'accord avec cet auteur sur les autres points.

MoO^3,HO (?) Ullik a obtenu une seule fois ce corps en mélangeant le molybdate de magnésie MgO,MoO^3+7HO avec de l'acide nitrique dans le rapport pour les équivalents, de 1 de sel pour 2 d'acide. La liqueur, filtrée et abandonnée à elle-même, laisse déposer une masse cristalline, qui, desséchée sur de l'acide sulfurique, lui fournit un corps renfermant très peu de magnésie, et environ la quantité d'eau indiquée par la formule.

ACIDE MOLYBDIQUE SOLUBLE ; ACIDE COLLOIDAL

C'est Graham (*Comptes rendus*, t. LIX, p. 174 ; *Bulletin de la Société de chimie*, t. II, p. 186) qui a obtenu pour la première fois cet acide dissous dans l'eau. Il dissout le molybdate de soude en solution aqueuse dans un excès d'acide chlorhydrique et dialyse la liqueur. Après une diffusion de plusieurs journées, à peu près 60 pour 100 de l'acide molybdique employé restent à l'état pur. Cette solution pure, est jaune, astringente au goût, acide aux papiers réactifs et fait effervescence avec les carbonates.

Ullik (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIV, p. 204 et 230; *Zeit. der Chem.* (nouvelle série), t. IV, p. 690; *Bullet. Soc. ch.*, t. XI, p. 235) l'obtint en se servant du précipité obtenu et faisant bouillir un mélange de chlorure de baryum et d'un polymolybdate alcalin. Ce précipité, soigneusement lavé à l'eau bouillante, est desséché, puis précipité par la quantité d'acide sulfurique reconnue nécessaire, dans un essai préalable, pour précipiter toute la baryte ; la dissolution séparée du sulfate de baryte est incolore, d'une saveur acide, et laisse par évaporation, sur l'acide sulfurique, une masse amorphe, toujours colorée en bleu ou en vert. Récemment préparé, ce résidu est soluble dans l'eau froide, mais au bout de quelque temps, il ne se dissout plus que dans l'eau chaude. Quand on évapore la dissolution au bain-marie, il se sépare une poudre blanche qui, d'après Ullik, est peut-être un hydrate d'acide molybdique. A chaud, la masse perd peu à peu son eau, et au rouge naissant, elle donne de l'acide molybdique anhydre qui se sublime.

MOLYBDATES

Les molybdates ont été l'objet de nombreux travaux : cependant leur histoire est loin d'être complète, et il reste encore un grand nombre d'incertitudes relativement à la composition d'un grand nombre de ces corps.

MOLYBDATES DE POTASSE

MOLYBDATE NEUTRE DE POTASSE (KO, MoO^3)

Ce sel a été obtenu par Svanberg et Struve, de différentes façons : la

meilleure méthode pour le préparer consiste, d'après eux, à faire une dissolution de potasse caustique dans de l'alcool à 95 degrés et à y ajouter, par petites portions, du molybdate acide de potasse ; le tout est placé dans un flacon qu'on ferme et qu'on agite de temps en temps ; le sel neutre se sépare en couche huileuse, qu'on décante et qu'on lave bien à l'alcool. La solution obtenue est placée sur de la chaux vive et mise à cristalliser. Il se forme des prismes à quatre pans terminés par deux facettes. Ce sel, d'après Svanberg et Struve, contiendrait 1/2 équivalent d'eau ; mais jamais on n'a pu reproduire cet hydrate.

Ullik a obtenu ce sel en fondant un mélange à équivalents égaux de carbonate de potasse et d'acide molybdique anhydre, reprenant par l'eau la matière fondue et faisant évaporer la dissolution sur l'acide sulfurique ; il se produit ainsi un sel anhydre en cristaux microscopiques.

Nous avons préparé ce sel en grandes quantités en faisant chauffer un mélange de molybdate ordinaire d'ammoniaque et de carbonate de potasse dans le rapport voulu ; il se produit au commencement de cette opération une réduction partielle ; mais en maintenant la matière fondue au contact de l'air, l'oxyde de molybdène produit s'oxyde rapidement, et il se forme un liquide transparent un peu jaunâtre qui, repris par une petite quantité d'eau et évaporé sur l'acide sulfurique dans le vide, nous a donné le molybdate neutre cristallisé d'une façon très nette et ne contenant pas d'eau. Nous avons, dans toutes les préparations de molybdates alcalins que nous avons eu à faire, remplacé l'acide molybdique toujours long et fastidieux à préparer, par du molybdate d'ammoniaque bien pur et bien cristallisé, de façon à être sûr de sa composition.

Le molybdate neutre de potasse est difficilement fusible ; cependant sur un bon bec de Bunsen il se transforme rapidement en un liquide clair légèrement jaunâtre, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline. Au-dessous de 100 degrés, cette masse se change en une autre matière ; on voit rapidement le culot dur se transformer, même dans le vide, en une poudre blanche, dont les différentes parties sont quelquefois projetées à une grande distance ; ces éclats sont cristallisés et sont certainement composés de cristaux de nature différente de ceux qui se produisent à haute température. Quelques grammes de matière suffisent pour voir ce phénomène si curieux.

Le molybdate neutre de potasse est déliquescent ; il absorbe, à l'air, de l'acide carbonique et se transforme en d'autres sels.

Marc Delafontaine n'a pu reproduire le molybdate neutre anhydre. Il décrit dans son mémoire un molybdate neutre auquel il donne la formule :

$$KO,MoO^3, 5\,HO.$$

Il l'obtient en reprenant par l'eau le produit de la fusion de quantités équivalentes d'acide molybdique et de carbonate de potasse.

Ullik n'a jamais pu avoir ce sel, mais il a trouvé un molybdate double de soude et de potasse :

$$(KO,2NaO)3\,MoO^3 + 14\,HO,$$

qui présente la même forme cristalline et les mêmes caractères que le sel de

Delafontaine. Ce chimiste aurait-il, à son insu, fait usage de carbonate de potasse mélangé à beaucoup de carbonate de soude ?

BIMOLYBDATE DE POTASSE ($KO,2\,MoO^3$)

Ce sel peut être obtenu en faisant fondre dans les proportions voulues du carbonate de potasse et de l'acide molybdique ou du molybdate d'ammoniaque, et reprenant par la plus petite quantité d'eau chaude la matière cristallisée finement pulvérisée ; par refroidissement, on a de gros cristaux brillants qui se décomposent spontanément du jour au lendemain dans l'eau mère ; on ne peut les faire recristalliser. Un certain nombre d'auteurs nient son existence : ils n'ont sans doute pas pris toutes les précautions pour empêcher, au moins pendant quelque temps, sa décomposition.

MOLYBDATE ORDINAIRE DE POTASSE ($3\,KO,\,7\,MoO^3+4\,HO$)

Ce sel est le plus important des molybdates de potasse ; c'est celui qui se produit le plus facilement. Il avait d'abord été considéré comme formé d'une combinaison de molybdate neutre avec le trimolybdate, et on lui avait assigné la formule :

$$2KO,5MoO^3 + Aq.$$

Svanberg et Struve avaient, d'après leurs analyses, cru devoir lui assigner la formule :

$$4KO,9MoO^3,6HO.$$

Les recherches de Delafontaine, confirmées par les travaux d'Ullik, ont fait voir que la formule indiquée répond mieux aux analyses. Le rapport de 3 à 7, fréquent dans les tungstates, se retrouve non seulement pour ce sel de potasse, mais pour un grand nombre d'autres sels de bases différentes.

Svanberg et Struve l'obtiennent en versant de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution d'acide molybdique faite avec le carbonate de potasse, et en agitant constamment la liqueur ; il se forme un précipité qui se redissout. Quand la dissolution est devenue opaline, ce sel se précipite lentement, sous forme de rhomboèdres groupés en étoiles. Quand la précipitation est plus lente, il se dépose sous forme de prismes à six pans dont quatre prédominants ; les deux autres sont surmontés de troncatures.

Delafontaine le prépare en traitant l'acide molybdique par du carbonate de potasse, même en excès, évaporant le tout presque à sec, et reprenant le résidu farineux par une quantité d'eau chaude exactement nécessaire pour le dissoudre. Par le refroidissement, il se forme, au bout de quelques jours seulement, des prismes rhomboïdaux obliques, isomorphes avec le molybdate ordinaire d'ammoniaque.

On ne peut purifier ce produit par des cristallisations répétées; il se décompose en trimolybdate et en molybdate neutre. Il faut le comprimer rapidement entre des doubles de papier Joseph.

TRIMOLYBDATE DE POTASSE ($KO, 3 MO^3, 3 HO$)

Ce sel se produit dans un grand nombre de circonstances et principalement dans la décomposition par l'eau du bimolybdate ou du molybdate précédent ; la décomposition est très rapide et le trimolybdate se dépose sous la forme d'une masse feutrée, composée de cristaux enchevêtrés, fort peu solubles dans l'eau froide. A chaud, il se dissout mieux, et par le refroidissement il reproduit les mêmes cristaux. On peut encore le préparer en ajoutant un excès d'acide nitrique à une dissolution d'acide molybdique dans le carbonate de potasse, et en laissant reposer le tout pendant quelques jours. Il se sépare en même temps des molybdates parmi lesquels Svanberg et Struve signalent les deux suivants :

QUADRIMOLYBDATE DE POTASSE ($KO, 4 MoO^3$)

Il se trouve parmi les produits de la décomposition du sel 3 : 7 par l'acide nitrique ; il est cristallin, insoluble dans l'eau et très fusible.

QUINTIMOLYBDATE DE POTASSE ($KO, 5 MoO_3$)

Il est de même origine que le précédent; c'est une poudre blanche d'un grain plus fin que celui du quadrimolybdate, et il traverse aisément les filtres. Ces deux sels sont anhydres. Svanberg et Struve disent qu'ils fondent sans perdre d'acide molybdique; ce fait est vrai pour le tétramolybdate si l'on ne fait que fondre la matière, mais une calcination soutenue permet de volatiliser une portion de l'acide molybdique de ce sel, et à plus forte raison du quintimolybdate. Ullik nie l'existence de ce sel.

OCTOMOLYBDATE DE POTASSE ($KO, 8 MoO^3, 13 HO$)

Ullik a obtenu ce sel en ajoutant le trimolybdate de potasse à de l'acide molybdique soluble, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité; il élève alors la température, et par refroidissement, ce sel se dépose sous forme de cristaux brillants que l'eau pure décompose.

En résumé, les molybdates de potasse connus se rapportent à un assez grand nombre de types. Le type $5 KO, 12 MoO_3$, si fréquent dans les tungstates, ne se retrouve pas dans les molybdates.

Ullik a trouvé que l'action du cyanure jaune sur les molybdates varie avec

leur composition; il ne donne rien avec les molybdates neutres, il colore en rouge pâle les trimolybdates, en rouge foncé les tétramolybdates et précipite en rouge brun les octomolybdates.

MOLYBDATES DE SOUDE

MOLYBDATE NEUTRE DE SOUDE ($NaO,MoO^3, 2HO$)

Ce sel s'obtient en faisant fondre ensemble équivalents égaux de carbonate de soude et d'acide molybdique, ou la quantité correspondante de molybdate d'ammoniaque, et reprenant la matière fondue par l'eau, ou encore en traitant à chaud le carbonate de soude par de l'acide molybdique mis en suspension dans l'eau. Ce sel cristallise par évaporation à l'abri de l'acide carbonique de l'air en écailles nacrées d'après Zencker, Delafontaine et Ullik; nous-même n'avons obtenu que ce genre de cristaux. Svanberg et Struve le décrivent comme formé de rhomboèdres aigus. Il présente quelquefois la forme de tables rhomboïdales ressemblant, d'après Ullik, au tungstate neutre de soude $NaO,TuO^3, 2HO$. Gentele dit qu'en dissolvant à chaud de l'acide molybdique dans une dissolution de carbonate de soude, filtrant la liqueur, il s'est déposé entre zéro et 6 degrés de gros prismes striés ressemblant au sulfate de soude, et ayant la composition $NaO,MoO^3, 10HO$. Ces cristaux perdent facilement 8 équivalents d'eau et reproduisent le sel $NaO,MoO^3, 2HO$. Mais cette observation n'a pas été confirmée.

BIMOLYBDATE DE SOUDE ($NaO, 2MoO^3$)

Svanberg et Struve l'ont préparé comme le sel précédent; après la fusion il constitue une masse cristalline, qui se prend en aiguilles sous l'eau. Récemment fondu il se dissout difficilement dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude; une fois dissous il ne se sépare que difficilement de sa dissolution même amenée à consistance sirupeuse; à la longue cependant, il se produit dans la liqueur concentrée de petits cristaux microscopiques ayant pour formule :

$$NaO,2MoO^3,HO.$$

Ullik a reproduit ce sel anhydre cristallisé en faisant chauffer de l'acide molybdique avec de l'azotate de soude dans le rapport de 1 à 2 comme équivalents; le bimolybdate est isolé par lavage de la masse fondue et se présente sous forme de cristaux soyeux peu solubles dans l'eau.

Gentele décrit un hydrate :

$$NaO,2MoO^3,7HO$$

qui non plus n'a pas pu être reproduit. Il l'obtient en mélangeant le molybdate

neutre avec de l'alun, redissolvant le précipité produit dans l'acide nitrique, et faisant cristalliser la liqueur ainsi obtenue.

Ce sel se décompose facilement en molybdate neutre et dans le sel 3 : 7; on a :

$$4(NaO,2MoO^2) = 3NaO,7MoO^3 + NaO,Mo^3.$$

MOLYBDATE ORDINAIRE DE SOUDE ($3NaO, 7MoO^3, 22HO$)

La dissolution concentrée de bimolybdate de soude fondue, abandonnée à elle-même, fournit une cristallisation très nette en table, épaisses à six côtés, efflorescentes à l'air (Delafontaine). C'est le sel que Zencker a décrit en lui donnant la formule :

$$4NaO,9MoO^3,28HO.$$

TRIMOLYBDATE DE SOUDE ($NaO, 3MoO^3, 7HO$)

Svanberg et Struve ont préparé ce sel en dissolvant de l'acide molybdique dans du carbonate de soude, et ajoutant à la dissolution un excès d'acide nitrique; le trimolybdate se produit sous forme d'un précipité volumineux qu'on peut faire recristalliser comme le sel correspondant de potasse.

Ullik a obtenu ce sel, soit en dissolvant de l'acide molybdique dans du carbonate de soude dans les proportions indiquées par la formule et faisant évaporer la dissolution, soit en dissolvant jusqu'à refus de l'acide molybdique dans du carbonate de soude bouillant ou dans une dissolution d'un molybdate plus basique, ou encore en traitant la dissolution de molybdate 3 : 7 par l'acide acétique ou par le carbonate de soude l'octomolybdate $NaO, 8MoO^3$. La dissolution de ce sel évaporé rapidement à l'air a donné à Ullik l'hydrate :

$$NaO,3MoO^3,4HO.$$

Svanberg et Struve en calcinant ce sel dans un courant d'hydrogène, Ullik en le faisant fondre avec du zinc jusqu'à solidification de la masse ont obtenu le bioxyde de molybdène cristallisé.

TÉTRAMOLYBDATE DE SOUDE ($MaO, 4MoO^3, 6HO$)

D'après Ullik, il se forme par l'addition d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique au molybdate neutre; il cristallise en un amas de cristaux formant une croûte brillante, peu soluble à froid, plus soluble dans l'eau bouillante. Ullik a encore obtenu le sel $NaO, 4MoO^3, 5 1/2 HO$ par l'évaporation rapide de la dissolution de l'acide molybdique en excès avec le carbonate de soude.

OCTOMOLYBDATE DE SOUDE ($NaO, 8MoO^3, 17HO$)

Ce sel s'obtient en ajoutant 7 équivalent d'acide chlorhydrique à 8 équivalents de molybdate neutre ; il se forme des cristaux de 1 à 2 millimètres de long, d'un aspect semi-vitreux, efflorescents ; quand ils ont été exposés quelque temps à l'air, ils deviennent opaques, gras au toucher, friables, ressemblant à l'acide stéarique fondu. Ce sel est très soluble dans l'eau à froid et à chaud et fond en un liquide qui cristallise en se solidifiant ; la calcination lui fait perdre de l'acide molybdique (Ullik).

DÉCAMOLYBDATES DE SOUDE

1° $NaO, 10MoO^3, 12HO$.

Ullik a obtenu ce sel en évaporant au bain-marie la dissolution claire du molybdate neutre de soude dans une quantité suffisante d'acide chlorhydrique ; il se forme une poudre cristalline peu soluble dans l'eau.

2° $NaO, 10MoO^3, 21HO$.

obtenu par l'action de l'acide molybdique sur le bi- ou le trimolybdate de soude ; il se présente sous forme de cristaux assez volumineux, perdant facilement de l'eau à l'air, solubles lentement dans l'eau et pouvant de nouveau être soumis à la cristallisation.

MOLYBDATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE ($KO, 2NaO, 3MoO^3, 14HO$)

Ce sel a été obtenu par Ullik en saturant par le carbonate de soude le trimolybdate de potasse humecté d'eau, ou en ajoutant du carbonate de potasse au trimolybdate de soude, jusqu'à neutralité ; dans ce dernier cas, il reste dans les eaux mères du molybdate neutre de potasse. Ce sel double cristallise en prismes hexagonaux transparents ; Ullik le considère comme identique au molybdate neutre de potasse à cinq équivalents d'eau décrit par Delafontaine.

MOLYBDATES D'AMMONIAQUE

MOLYBDATE NEUTRE D'AMMONIAQUE (AzH^4O, MoO^3)

Quand on dissout de l'acide molybdique dans un excès d'ammoniaque concentrée et qu'on ajoute de l'alcool à 45 pour 100, il se précipite des prismes micro-

scopiques à 4 faces qu'on sèche rapidement sur la chaux vive. Ce molybdate neutre se transforme rapidement en sel acide, et on peut suivre cette transformation quand on place le sel humecté d'eau sous le microscope (Svanberg et Struve).

Ces cristaux appartiennent, d'après Marignac, au système du prisme rhomboïdal oblique.

BIMOLYBDATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,2MoO^3$)

Ce sel se forme, d'après Svanberg et Struve, quand on évapore rapidement une dissolution ammoniacale d'acide molybdique; il se sépare en poudre cristalline; il faut avoir soin d'opérer toujours sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

MOLYBDATE ORDINAIRE D'AMMONIAQUE ($3\,AzH^4O, 7\,MoO^3, 4\,HO$)

C'est le sel qui se forme quand on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque; il se produit de très beaux cristaux appartenant au système clinorhombique; quand on a opéré en présence de matières réductrices, ces cristaux sont teintés de bleu, mais le plus souvent ils sont incolores. Une ébullition prolongée de ce sel le décompose en molybdates plus acides.

On avait attribué à ce sel différentes formules; ainsi Marignac et Delfs avaient cru devoir, d'après leurs analyses, lui donner la formule :

$$AzH^4O,2\,MoO^3,HO.$$

Svanberg et Struve ainsi que Berlin avaient adopté la suivante :

$$2\,AzH^4O,5\,MoO^3,3\,HO.$$

Maly lui a assigné la formule :

$$AzH^4O,4\,MoO^3,3\,HO.$$

Mais les trop grandes différences trouvées par cet auteur semblent devoir faire croire qu'il a opéré sur un sel contenant des bases fixes, qu'il a dosées comme de l'acide molybdique.

C'est Delafontaine qui le premier a cru devoir proposer en comparant les analyses de ses prédécesseurs et les siennes propres, la formule indiquée, formule qui a été également adoptée par Ullik.

Rammelsberg (*Pogg.*, t. CXXVII, p. 298) indique un autre hydrate de ce sel :

$$3\,AzH^4O,7\,MoO^3,12\,HO,$$

obtenu en cristaux microscopiques par l'évaporation des eaux mères du sel pré-

cédent ; mais l'analyse qu'il donne de ce sel ne concorde pas avec la formule qu'il propose.

TRIMOLYBDATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O, 3MoO^3, HO$)

Ce sel s'obtient par l'évaporation brusque, ou l'ébullition prolongée de l'acide molybdique dans l'ammoniaque : quand ce dernier corps n'est pas en quantité suffisante, il se dépose sous forme de croûtes feutrées peu solubles dans l'eau froide. La formule que nous donnons est celle de Kämmerer (*Jahr. Br.* 1872, p. 260; *Bull. de la Soc. ch.*, t. XIX, p. 251). Berlin a décrit le même sel probablement, mais il le croit anhydre.

TÉTRAMOLYBDATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O, 4MoO^3, 2HO$)

Ils s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique sur le molybdate ordinaire ; c'est un sel cristallisé en longues aiguilles flexibles, enchevêtrées en une masse caséeuse peu soluble dans l'eau froide (Berlin).

MOLYBDATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE [($2\,1/3\,AzH^4O, 2/3\,NaO$) $7\,MoO^3, 5\,HO$ (?)]

Ce sel s'obtient, d'après Delafontaine, en traitant par l'acide azotique une dissolution de molybdate de soude contenant du molybdate d'ammoniaque.

MOLYBDATE D'OXYDE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM [$(C^4H^4)^4AzH^4O, 2MoO^3, 3HO$]

Classen (*Jour. für prakt. Ch.*, t. XCIII, p. 446; *Bull. de la Soc. ch.*, t. IV, p. 216), en ajoutant de l'acide molybdique récemment préparé à un sel de tétréthylammonium, a obtenu la dissolution de l'acide avec un dégagement de chaleur ; la liqueur évaporée et reprise par l'eau, a laissé déposer de l'acide molybdique ; la portion soluble a laissé, par évaporation, un sel blanc, cristallisé, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, se réduisant à la longue et ayant la formule indiquée.

TRIMOLYBDATE DE RUBIDIUM ($RbO, 3Mo^3 + 2HO$)

Delafontaine l'a obtenu en faisant fondre du carbonate de rubidium avec un excès d'acide molybdique; après fusion, la masse a été reprise par l'eau bouillante qui l'a complètement dissoute. Abandonnée à elle-même, la dissolution a laissé déposer, par refroidissement, de petits prismes minces, éclatants, peu

solubles à froid dans l'eau, plus solubles à chaud. Examinés à la loupe, ils se montrent formés de petits prismes à six faces, appartenant à l'un des systèmes rhomboïdaux.

MOLYBDATE NEUTRE DE LITHINE ($5(LiO,MoO^3),2HO$)

Rammelsberg a décrit ce molybdate dont la composition anormale, en ce qui concerne l'eau, a été vérifiée par Delafontaine. On le prépare, soit en fondant équivalents égaux d'acide molybdique et de carbonate de lithine et dissolvant la matière fondue dans l'eau, soit en attaquant du carbonate de lithine en suspension dans l'eau bouillante par de l'acide molybdique ajouté par petites portions jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. La dissolution, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux au bout de quelques jours.

Delafontaine décrit encore un autre hydrate :

$$3(LiO,MoO^3) + 8HO,$$

obtenu en traitant du molybdate acide de lithine par du carbonate de lithine jusqu'à dissolution complète. Ce sel est formé de tétraèdres, dérivés du système clinorhombique. Par son hydratation, il paraît analogue aux sulfates de cadmium, de didyme, d'yttria, etc.

MOLYBDATE NEUTRE DE THALLIUM (TlO,MoO^3)

Oettinger (*Zeitsch. für Chem. und Pharm.*, 1864, p. 441) a préparé ce sel par double décomposition. Delafontaine l'a obtenu de même et aussi par l'action directe de l'acide molybdique sur l'oxyde de thallium. Il est soluble dans l'eau, plus dans l'eau ammoniacale que dans l'eau pure, et il cristallise par refroidissement de ses dissolutions en écailles nacrées. Il est fusible en un verre jaune à chaud, blanc à froid.

Flemming (*Zeit. für Ch.*, t. IV, p. 292, nouv. série) décrit le molybdate ($3TlO, 8MoO^3$), obtenu sous forme de précipité jaune par l'action du bimolybdate de soude sur le carbonate de thallium.

MOLYBDATES ALCALINO-TERREUX ET TERREUX

Schultze (*Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVI, p. 49; *Bull. de la Soc. de chim.*, t. II, p. 413) a obtenu un certain nombre de molybdates cristallisés, en faisant fondre les chlorures correspondants avec du molybdate neutre de soude

et du sel marin; il a obtenu de cette façon les molybdates de chaux, de baryte et de strontiane cristallisés dans le système tétragonal. On connaît aussi un certain nombre de ces sels hydratés.

MOLYBDATES DE CHAUX

Ullik décrit un certain nombre de molybdates de chaux. Le molybdate neutre s'obtient comme les sels analogues par double décomposition en solutions neutres; il est amorphe; cependant on peut le faire cristalliser; ce sel, dissous dans l'acide acétique, donne par la cristallisation le composé :

$$CaO,3MoO^3,6HO.$$

En faisant bouillir de l'acide molybdique en excès avec du carbonate de chaux, il se forme le composé :

$$CaO,4MoO^3,9HO.$$

Enfin le composé :

$$CaO,8MoO^3,18HO,$$

s'obtient par l'action d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique sur le sel neutre; la dissolution évaporée donne ce corps sous forme d'une poudre peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

MOLYBDATES DE BARYTE

La plupart de ces sels ont été étudiés par Svanberg et Struve; d'après ces auteurs, l'acide molybdique forme avec la baryte un grand nombre de combinaisons qui sont cristallines ou amorphes, solubles ou insolubles dans l'eau. Ces sels se préparent généralement par double décomposition au moyen du chlorure de baryum et des molybdates d'ammoniaque ; les sels ainsi obtenus retiennent de l'ammoniaque, que les lavages à l'eau n'enlèvent pas complètement.

MOLYBDATE NEUTRE DE BARYTE (BaO,MoO^3)

Ce sel constitue une poudre cristalline qui devient bleuâtre par calcination, sans doute à cause de la présence de traces d'ammoniaque. Il est infusible.

TRIMOLYBDATE DE BARYTE ($BaO,3MoO^3,3HO$)

Ce sel fond en se déshydratant et cristallise par refroidissement.

MOLYBDATE ORDINAIRE DE BARYTE ($3\,BaO, 7MoO^3, 9HO$)

Ce sel se produit facilement par double décomposition avec le sel correspondant d'ammoniaque sous forme d'un précipité blanc floconneux assez soluble dans l'eau; calciné, il perd son eau, fond, et devient cristallin par refroidissement.

Ce composé préparé avec le sel de potasse est peu soluble; il se décompose presque immédiatement en deux autres sels, l'un anhydre, l'autre cristallisé en petits prismes à six pans. Svanberg et Struve donnent à ce sel la formule :

$$2\,BaO, 5\,MoO^3, 6\,HO,$$

mais leurs analyses, comme celle des sels analogues, correspondent mieux avec la formule indiquée.

OCTOMOLYBDATE DE BARYTE ($BaO, 8\,MoO^3, 18\,HO$)

Ce sel a été obtenu par dissolution à chaud du carbonate de baryte dans l'acide molybdique soluble. Dès qu'il se forme un précipité, on filtre la liqueur et par refroidissement il se forme des prismes brillants, insolubles dans l'eau froide et que l'eau chaude décompose. Il se produit aussi par double décomposition (Ullik).

NONOMOLYBDATE DE BARYTE ($BaO, 9\,MoO^3, 4\,HO$)

Ce sel a été obtenu par Svanberg et Struve en traitant le molybdate neutre par l'acide nitrique. Il cristallise en prismes à six faces, terminés aux extrémités par des faces terminales droites ; il est insoluble dans l'eau chaude et l'eau froide, et l'acide sulfurique ne le décompose qu'incomplètement.

MOLYBDATES DE MAGNÉSIE

MOLYBDATE NEUTRE

Ce sel peut exister à deux états d'hydratation qui ont leurs correspondants dans les hydrates du sulfate de magnésie : il cristallise soit avec cinq, soit avec sept équivalents d'eau.

1° L'hydrate $MgO, MoO^3, 5\,HO$, s'obtient, d'après Struve (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXI, p. 449), en faisant bouillir de la magnésie blanche avec de l'acide molybdique mise en suspension dans l'eau jusqu'à cessation de dégagement

d'acide carbonique. La liqueur filtrée et convenablement concentrée abandonne l'hydrate précédent, par refroidissement, en cristaux transparents, probablement des prismes clinorhombiques, très nets, très éclatants, ayant souvent plusieurs millimètres de côté, inaltérables à l'air, infusibles au rouge, ayant la saveur habituelle des sels de magnésie. Ce sel calciné se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

2° L'hydrate $MgO, MoO^3, 7\,HO$ a été obtenu par Delafontaine en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution de molybdate neutre de magnésie. Ce sel se dépose en partie sur les bords de la capsule sous forme d'une excroissance en choux-fleurs, mais en même temps, il se produit au fond du vase des aiguilles assez minces, groupées en rayons, transparentes, qui s'effleurissent facilement à l'air libre et deviennent opaques en conservant leur forme. Ullik a également reproduit cet hydrate.

MOLYBDATE ORDINAIRE DE MAGNÉSIE ($3\,MgO, 7\,MoO^3, 20\,HO$)

Ullik l'a obtenu par l'évaporation lente d'une dissolution de sel neutre dans l'acide azotique. Il se présente sous forme de prismes aigus, réunis en mamelons ; ce sel est inaltérable à l'air et fort soluble dans l'eau. Il perd son eau au rouge.

TRIMOLYBDATE DE MAGNÉSIE ($MgO, 3\,MoO^3, 10\,HO$)

Il s'obtient, d'après Ullik, par l'action de l'acide acétique sur le sel neutre.

OCTOMOLYBDATE DE MAGNÉSIE ($MgO, 8\,MoO^3, 20\,HO$)

Il s'obtient par l'action d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique sur le sel neutre. Il cristallise sous forme de petits prismes brillants, solubles dans l'eau froide; il fond au rouge (Ullik).

MOLYBDATE DOUBLE DE MAGNÉSIE ET DE POTASSE ($MgO, KO, MoO^3, 2\,HO$)

Ullik l'a obtenu par l'évaporation du mélange des solutions des sels neutres ; il se présente sous forme de cristaux brillants, mamelonnés. Ce sel se dissout lentement dans l'eau froide; il perd facilement son eau et fond à chaud en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline.

MOLYBDATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE ($AzH^4O, MgO, 2\,MoO^3 + 2\,HO$)

Il se prépare comme le précédent avec lequel il paraît isomorphe; il forme des cristaux volumineux.

Ullik a fait quelques expériences pour démontrer l'isomorphisme de ces sels avec les chromates ou avec les sulfates de compositions analogues décrits par Marignac:

$$KO,MnO,2SO^3,2HO \quad et \quad KO,FeO,2SO^3,2HO.$$

Il a obtenu un sel bien cristallisé renfermant de l'acide sulfurique, de l'acide molybdique, de l'ammoniaque et de la magnésie, mais sa composition ne semble pas répondre à celle des composés précédents.

Par contre il a obtenu un chromomolybdate double:

$$(KO,MgO)(MoO^3,CrO^3) + 2HO,$$

en cristaux jaune clair, en faisant cristalliser une solution renfermant équivalents égaux de chromate neutre de potasse et de molybdate neutre de magnésie. Ce sel paraît isomorphe avec le molybdate correspondant.

Du reste déjà Schultze avait reproduit des chromomolybdates en faisant fondre des mélanges en proportions variables de chromate de potasse et de molybdate de soude avec du chlorure de plomb et du sel marin. Il a obtenu ainsi des cristaux homogènes appartenant au système cristallin du chromate ou à celui du molybdate de plomb suivant la prépondérance de l'un ou de l'autre acide.

Voici le résultat de quelques-unes des analyses de Schultze :

	Système quadratique.			Système monoclinique.	
PbO,MoO^3.....	74	66	58	27	10
PbO,CrO^3.....	26	34	42	73	90

MOLYBDATES D'ALUMINE

On n'a pas obtenu de composé bien défini d'acide molybdique et d'alumine. Gentele, en précipitant l'alun de potasse par le molybdate de soude, a obtenu un précipité dont l'analyse l'a conduit à adopter la formule: $5Al^2O^3,2MoO^3,33HO$.

MOLYBDATES DOUBLES D'ALUMINE ET D'AMMONIAQUE, DE POTASSE OU DE SOUDE

Struve, en faisant bouillir de l'alumine précipitée avec du molybdate d'ammoniaque, a obtenu par le refroidissement de la liqueur, le sel:

$$3AzH^4O,Al^2O^3,12MoO^3,20HO.$$

De même, en attaquant l'alumine hydratée par le trimolybdate de potasse, il a obtenu des cristaux ayant pour formule:

$$3KO,Al^2O^3,12MoO^3,20HO.$$

Gentele, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, le précipité obtenu par l'addition, à l'alun de potasse, de molybdate neutre, a obtenu une liqueur qui, par évaporation, a donné le sel :

$$3\,NaO,Al^2O^3,12\,MoO^3,22\,HO.$$

F. Parmentier (*Comptes rendus*, 26 juin 1882), en étudiant l'action des molybdates acides de soude ou de potasse sur un certain nombre d'oxydes, est arrivé à former des sels doubles et en même temps à reproduire des substances cristallisées dont il a pu suivre la formation.

En attaquant par le bimolybdate de potasse en tubes scellés les oxydes de fer, de chrome ou l'alumine, il a obtenu des sels doubles cristallisés ; en particulier, le sel d'alumine, formé ainsi, a pour formule :

$$Al^2O^3,2O,10\,K\,MoO^3,15\,HO.$$

Le sesquioxyde de fer et l'alumine préalablement calcinés sont attaqués aussi par le bimolybdate de potasse fondu. Quand on maintient ce mélange à une température voisine de la fusion de ce sel, les oxydes sont dissous, et en reprenant par l'eau la masse fondue, on obtient les mêmes sels que par voie humide. Mais, si l'on élève la température, les oxydes se précipitent cristallisés et l'on obtient du fer oligiste ou du corindon ; un abaissement de température produit une nouvelle dissolution des oxydes, et, par une série alternée d'élévations et d'abaissements de température, on arrive à obtenir des cristaux de plus en plus gros. On est ici en présence d'un phénomène réversible, qui permet d'étudier le mécanisme qui préside à ce genre de phénomènes et qui doit se passer dans un grand nombre de cas de production de cristaux ; à une certaine température, on a formation d'un sel double ; à une température différente, ces sels sont détruits et souvent accompagnés de production de cristaux.

MOLYBDATES MÉTALLIQUES

Ces corps sont peu connus. Schultze a préparé les molybdates neutres et anhydres de zinc, de calmium, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse et de plomb par la fusion du chlorure de ces métaux avec un molybdate alcalin neutre en présence du sel marin. Le molybdate de zinc est tétragonal, comme les molybdates terreux ; ceux de cadmium, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse offrent les formes rhombiques des tungstates correspondants.

Le molybdate de plomb est blanc quand il est exempt d'acide phosphorique ; mais il est jaune, couleur de miel, semblable au molybdate naturel, quand il est associé à l'acide phosphorique. — Les différents essais qu'on a faits pour obtenir le molybdate de plomb par voie humide ont toujours conduit au molybdate neutre.

Ullik a obtenu sous forme amorphe les sels suivants:

$ZnO,3\,MoO^3,10\,HO$
$CO,3\,MoO^3,10\,MO$
$CuO,3\,MoO^3,9\,HO$
$ZnO,4\,Mo^3,8\,HO.$

Gentele, dans son mémoire, dit qu'il a formé les sels suivants:

$Fe^2O^3,3\,MoO^3,6\,HO$
$Cr^2O^3,3\,MoO^3,7\,HO$
$Cr^2O^3,2\,MoO^3,8\,HO$
$Cr^2O^3,12\,MoO^3,3\,(KO,SO^3),16\,HO$
$4\,CuO,3\,MoO^3,4\,HO$
$5\,CuO,MoO^3,7\,HO$
$7\,CuO,3\,AzH^4O,MoO^3,25\,HO.$

MOLYBDATES D'ARGENT

MOLYBDATE DE SOUS-OXYDE ($Ag^2O,2\,MoO^3$)

Lautenburg (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 129; *Bull. Soc. ch.*, 1860, p. 251) a obtenu ce composé en faisant passer un courant d'hydrogène dans une dissolution ammoniacale de molybdate d'argent; l'opération marche bien mieux quand on opère vers la température de 90 degrés. Ce sel se produit sous forme d'une poudre cristalline formée de petits octaèdres réguliers très nets: l'acide azotique attaque ce corps avec dégagement de bioxyde d'azote et la potasse en précipite le sous-oxyde d'argent.

MOLYBDATE NEUTRE (AgO,MoO^3)

Ce sel se precipite par double décomposition à l'état amorphe. On l'obtient facilement en cristaux octaédriques réguliers incolores et très réfringents, en laissant évaporer spontanément une dissolution ammoniacale de molybdate alcalin et d'azotate d'argent. Il est peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans l'eau acidulée d'acide azotique.

Widman (*Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 65) a obtenu le composé :

$$AgO,2\,AzH^4O,MoO^3,$$

en faisant évaporer sur de la chaux vive, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, la dissolution ammoniacale de molybdate d'argent obtenue par double décomposition; ce sel est isomorphe avec le tungstate correspondant et facilement dissociable.

CARACTÈRES DES MOLYBDATES

Les molybdates alcalins sont solubles dans l'eau et les acides; les autres molybdates, en général, peu solubles dans des milieux neutres, se transforment, par l'action des acides, en molybdates acides solubles.

L'hydrogène sulfuré, en solution acide, attaque lentement les molybdates alcalins, et donne avec eux un précipité noir ou brun sale, de sulfure de molybdène.

Avec les sulfures alcalins, ils donnent des dissolutions de couleur rouge foncé; cette coloration est produite par la formation de sulfomolybdates solubles. Dans ces liqueurs, les acides étendus produisent un précipité de trisulfure de molybdène; ce trisulfure, de couleur caractéristique, est totalement sublimable par oxydation, avec formation d'acide sulfureux et d'acide molybdique, faciles à reconnaître.

L'azotate d'argent en liqueur neutre, donne un précipité de molybdate d'argent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

L'azotate de sous-oxyde de mercure forme avec eux un précipité blanc sale, peu soluble en présence d'un excès de réactif, soluble dans l'acide nitrique étendu, noircissant par l'ammoniaque.

Les matières organiques et les corps réducteurs donnent, avec ces sels, naissance à des colorations qui varient avec l'intensité de la réduction (d'abord bleue, puis verte, brun noirâtre, etc.), par suite de la production des divers degrés de réduction de l'acide molybdique.

Enfin, et c'est là le caractère le plus net de ces sels, en présence de petites quantités d'acide phosphorique et de bases alcalines autres que la soude et la lithine, ils donnent, dans des milieux suffisamment acides, d'abord une coloration jaune très nette, puis un précipité de phosphomolybdate à peu près complètement insoluble dans l'eau et dans les acides.

ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE ET PHOSPHOMOLYBDATES

Les molybdates en présence de l'acide phosphorique donnent naissance à des combinaisons, en général peu riches en acide phosphorique, mais cependant bien différentes, comme propriétés, des molybdates et des phosphates. — Ces combinaisons, sur la nature desquelles on a été longtemps indécis, ont attiré l'attention d'un grand nombre de chimistes. Mais c'est à H. Debray (*Comptes rendus*, 6 avril 1868) qu'on doit la connaissance de leur constitution et de leurs propriétés caractéristiques; on peut dire que grâce à son remarquable travail a été élucidée non seulement une question, très obscure au point de vue des applications, mais des plus intéressantes au point de vue théorique.

Historique. — Berzélius indique l'action dissolvante de l'acide phosphorique

ordinaire sur l'acide molybdique anhydre; les deux acides mis en présence donnent une liqueur jaunâtre, mais incristallisable.

Svanberg et Struve (*Jour. für prakt. Ch.*, t. XLIV, p. 257; *Annuaire de Millon et Reiset*, 1849, p. 153) ont fait voir que l'acide phosphorique en excès n'exerce aucune action à froid sur l'acide molybdique anhydre, mais qu'il le dissout à chaud. La dissolution qu'ils ont obtenue n'est pas non plus cristallisable. Traitée par l'ammoniaque, puis par un excès d'acide, elle donne naissance à un précipité jaunâtre toujours le même. Les produits qu'ils ont analysés donnent comme moyenne:

$ArH^4O + HO$	9,488
PhO^5	3,631
MoO^3	86,881

Sans se douter qu'ils fussent en présence d'une combinaison bien définie, Svanberg et Struve ont constaté qu'ils avaient un réactif très sensible pour découvrir des quantités très petites d'acide phosphorique. Ainsi, en ajoutant aux liqueurs obtenues par l'attaque d'un certain nombre de roches, particulièrement des feldspaths, du molybdate d'ammoniaque, puis un acide en excès, ils constataient immédiatement la production d'une coloration jaune intense, puis d'un précipité. Le réactif ammoniaco-magnésien ne donnait pas toujours dans ces dissolutions salines un précipité, et celui-ci était toujours lent à se produire dans les mêmes circonstances.

Sonnenschein (*Journ. für prakt. Chemie*, t. LVI, p. 302; *Annales de phys. et chimie*, 3ᵉ série, t. XXXVII, p. 58) a montré que le réactif précédent permet de reconnaître des traces d'ammoniaque. En calcinant à basse température le précipité jaune de Svanberg et Struve, jusqu'à expulsion totale de l'ammoniaque et de l'eau, il obtenait une matière que le carbonate de soude dissolvait facilement; l'addition d'un excès d'acide à la liqueur lui donnait une dissolution jaune, dans laquelle des traces d'ammoniaque lui fournissaient un précipité abondant. Le poids du précipité lui permettait même de doser la quantité d'ammoniaque contenue dans ses liqueurs.

Ce réactif a aussi permis à Sonnenschein (*Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CIV, p. 45; *Ann. de phys. et de chimie* (3ᵉ série), t. LIII, p. 241) de reconnaître qualitativement de petites quantités d'ammoniaque composées ou d'alcaloïdes.

Eggertz (*Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXIX, p. 496; *Bull. de la Société de chimie*, 1860, p. 328) a analysé le précipité jaune signalé par Svanberg et Struve, et il lui a trouvé une composition constante.

Il a étudié l'action dissolvante de ce corps par un certain nombre de substances, et il a trouvé que :

1 partie de ce sel est dissous par 10 000 parties d'eau à 16 degrés.
— 6600 parties d'une dissolution de 1 partie d'acide azotique pour 100 parties d'eau.
— 620 parties d'alcool à 80 degrés.
— 190 parties d'acide azotique de densité 1,2.
— 5 parties d'acide sulfurique à 100 degrés.
— 3 parties d'ammoniaque de densité 0,95.

Il a trouvé aussi que l'acide tartrique empêche la production de ce précipité.

Lipowitz (*Ann. de Pogg.*, t. CIX, p. 135; *Bulletin de la Société de chimie*, 1860, p. 117) a trouvé de son côté une composition constante au précipité de Svanberg et Struve, et, comme ces auteurs, il a fait voir que les variations de composition étaient dues à la précipitation simultanée, à une température élevée, de molybdates acides blancs.

Kœnig (*Zeitschrifft für analy. Chemie*, t. X, p. 305; *Bulletin de la Soc. de chimie*, XVII, p. 208) a étudié l'action exercée sur la production du précipité jaune de différents sels ammoniacaux, et a trouvé que le citrate et l'oxalate d'ammoniaque seuls gênent sa formation.

ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE

H. Debray a obtenu cet acide au moyen du phosphomolybdate d'ammoniaque. Pour préparer ce sel à un grand état de pureté, il verse une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique, en agitant constamment le mélange, de façon à empêcher la production de molybdates acides peu solubles, et il obtient une dissolution parfaitement limpide. A cette dissolution, légèrement chauffée, il ajoute par petites portions de l'acide phosphorique ou du phosphate de soude (le phosphomolybdate de soude est soluble), jusqu'à ce que le précipité jaune cesse de se former. — Le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque ainsi obtenu est lavé, par décantation, à l'eau pure, puis traité par un excès d'eau régale. L'ammoniaque est détruite, et bientôt il se forme un liquide d'un beau jaune, qui fournit par évaporation spontanée de magnifiques prismes doublement obliques, de couleur jaune, qui sont formés par la combinaison d'un équivalent d'acide phosphorique anhydre avec vingt équivalents d'acide molybdique également anhydre et environ 13,3 pour 100 d'eau. La composition de cet acide peut être représentée par la formule :

$$PhO^5,20\,MoO^3 + 25\,HO.$$

Cet acide, très soluble dans l'eau et les acides, peut donner naissance à deux hydrates. Quand on fait cristalliser la dissolution aqueuse de l'acide précédemment obtenu, il se produit des cristaux octaédriques d'un beau jaune qui peuvent atteindre un volume considérable. Ces cristaux renferment 23,4 pour 100 d'eau. Si, au contraire, on dissout l'acide à 25 équivalents d'eau ou les cristaux octaédriques à 23 pour 100 d'eau dans de l'acide azotique concentré, on obtient un hydrate contenant 19,6 pour 100 d'eau. Ces cristaux appartiennent au prisme rhomboïdal; ils peuvent être obtenus également sous forme de très beaux cristaux; mais ils sont très altérables à l'air; au contact d'une petite quantité d'eau, ils se transforment en cristaux octaédriques, et cette transformation très curieuse est instantanée.

La petite quantité d'acide phosphorique qui s'unit dans ces composés à l'acide molybdique (3,7 à 4,1 pour 100) suffit pour en modifier complètement les pro-

priétés. L'acide molybdique, anhydre ou hydraté, est peu soluble dans l'eau quand une fois il a cristallisé. Graham, par la dialyse des molybdates en solution fortement acide, a bien obtenu une dissolution très riche en acide molybdique ; Ullik, par la décomposition du molybdate de baryte par l'acide sulfurique, a également préparé une liqueur claire ne contenant que de l'eau et de l'acide molybdique, ce dernier corps en quantité notable. Mais les deux hydrates, si toutefois on doit les envisager comme corps définis, sont incristallisables et, par dessiccation, ne donnent qu'une matière amorphe, qui ne se redissout plus que difficilement. Les hydrates d'acide phosphomolybdique sont facilement cristallisables et reproduisent toujours, dans les mêmes conditions, les mêmes composés. — Les propriétés chimiques de l'acide phosphomolybdique sont complètement distinctes de celles des molybdates et des phosphates. Les molybdates alcalins sont insolubles dans l'eau et les acides. L'acide phosphomolybdique précipite de leurs dissolutions la potasse, le cæsium, le rubidium, le thallium, l'ammoniaque et les alcalis organiques azotés ; la soude et la lithine donnent des phosphomolybdates solubles : ce caractère vient s'ajouter à un certain nombre d'autres pour éloigner ces deux alcalis de la potasse et de ses congénères, tandis que le thallium s'en rapproche d'une façon très nette.

Les oxydes métalliques ne sont pas précipités par l'acide phosphomolybdique dans une liqueur suffisamment acide. Il n'y a pas d'exception, même pour l'oxyde de bismuth ; et cependant, comme l'a fait voir Chancel, le phosphate de bismuth est presque totalement insoluble dans des liqueurs fortement chargées d'acide nitrique.

PHOSPHOMOLYBDATES JAUNES

PHOSPHOMOLYBDATE D'AMMONIAQUE

Ce sel s'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique ou du phosphate de soude à une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique. Il se produit à une douce température un précipité jaune, qui, lavé et séché, a pour formule :

$$3\,AzH^4O,PhO^5,20\,MoO^3 + 2\,HO.$$

Le sel ainsi obtenu ne paraît pas cristallisé. H. Debray a obtenu ce sel en petits cristaux jaunes très brillants, en abandonnant à lui-même un mélange de deux dissolutions de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique et de pyrophosphate de soude ; le sel cristallisé se forme lentement, au fur et à mesure de la transformation de l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique ordinaire.

PHOSPHOMOLYBDATE DE POTASSE.

Ce sel s'obtient, comme celui d'ammoniaque, en remplaçant le molybdate d'ammoniaque par du molybdate de potasse. Il a pour formule :

$$3\,KO,PhO^5,20\,MoO^3 + 2\,HO.$$

Ce sel peut être obtenu cristallisé et anhydre. Quand on chauffe l'hydrate précédent jusqu'au rouge sombre, il fond sans se décomposer et donne, en se refroidissant, une masse formée par l'enchevêtrement d'un grand nombre de cristaux.

PHOSPHOMOLYBDATE DE THALLIUM

Ce sel s'obtient facilement par l'action de l'acide phosphomolybdique sur un sel de thallium mélangé à un acide. Il se produit une masse caséeuse qui, chauffée ou abandonnée à elle-même, se transforme bientôt en une poudre jaune cristalline. Ce sel est anhydre; il peut être fondu sans décomposition en un liquide qui cristallise par refroidissement; les cristaux obtenus sont assez nets et assez brillants pour qu'on puisse distinguer, à l'œil nu, la pyramide hexagonale qui les termine.

PHOSPHOMOLYBDATE DE SOUDE

Ce sel est très soluble ; il constitue un excellent réactif pour déceler de petites quantités d'ammoniaque, de potasse, ou d'alcalis azotés ; il peut remplacer, pour cet usage, l'acide phosphomolybdique. Pour l'obtenir en dissolution pour servir de réactif, on peut employer le procédé de Sonnenschein, ou, plus simplement, faire bouillir le phosphomolybdate d'ammoniaque avec une quantité de soude suffisante pour chasser toute l'ammoniaque: ce que l'on reconnaît à ce fait que la liqueur obtenue, additionnée d'acide azotique, reste claire.

PHOSPHOMOLYBDATE D'ARGENT

La solution d'acide phosphomolybdique précipite l'azotate neutre d'argent sous forme de matière jaune clair volumineuse, qui, peu à peu, se transforme en cristaux microscopiques, dont la composition peut être représentée par la formule :

$$7\,AgO,PhO^5,20\,MoO^3 + 24\,HO.$$

Ce sel, dissous dans l'acide nitrique étendu, donne, par évaporation, de petits cristaux jaunes brillants, dont la formule est :

$$2 AzOPhO^5,20 MoO^3 + 7 HO.$$

PHOSPHOMOLYBDATES BLANCS

Outre les phosphomolybdates décrits jusqu'ici et qui peuvent être considérés comme appartenant à un même type, comme formés par l'union de l'acide phosphomolybdique isolé par H. Debray avec les différentes bases (pour les distinguer, on les a appelés phosphomolybdates jaunes, à cause de leur couleur), il existe une autre série de sels découverts par H. Debray, et appelés par lui phosphomolybdates blancs. Ces sels, plus riches que les sels jaunes en acide phosphorique, sont en général très solubles dans l'eau, d'un aspect blanc et nacré. Ils ne sont stables qu'en présence d'un excès d'alcali; les acides les décomposent. Ils peuvent être considérés comme formés d'un acide non isolé, dont la formule serait :

$$PhO^5,5 MoO^3,3 HO.$$

La formule des sels appartenant à cette série est obtenue en remplaçant, dans la formule précédente, les trois équivalents d'eau par trois équivalents de base, si l'on ne tient pas compte de l'eau de cristallisation.

Ces sels peuvent être obtenus au moyen de l'action des alcalis sur les phosphomolybdates jaunes. Les sels jaunes, en effet, ne sont stables qu'en présence des acides; les alcalis les transforment en molybdates neutres et en phosphomolybdates blancs. Nous avons :

$$3 RO,PhO^5,20 MoO^3 + 15 RO = 3 RO,PhO^5,5 MoO^3 + 15 RO,MoO^3.$$

Les phosphomolybdates blancs, une fois produits, sont dédoublés à leur tour par les acides et donnent naissance à des phosphates et à des phosphomolybdates jaunes :

$$4(3 RO,PhO^5,5 MoO^3) = 3 RO,PhO^5,20 MoO^3 + 3(3 RO,PhO^5).$$

Voici les formules de quelques phosphomolybdates blancs :

Sel de potasse.........	$3 KO,PhO^5,5 MoO^3 + 7 HO$
Sel d'ammoniaque......	$3 AzH^4O,PHO^3,5 MoO^3 + 7 HO$
Sel de soude...........	$3 NaO,PhO^5,5 MoO^3 + 14 HO$
Sel d'argent...........	$3 AgO,PhO^5,5 MoO^3 + 7 HO$

Le sel d'ammoniaque, point de départ de tous les autres, a été obtenu d'abord en faisant cristalliser la dissolution du phosphomolybdate jaune dans l'ammoniaque; il commence à se déposer du molybdate ordinaire d'ammoniaque; l'eau

mère laisse cristalliser de longs prismes nacrés de phosphomolybdate blanc. Mais on prépare facilement ce sel en faisant évaporer, dans un milieu ammoniacal, un mélange de molybdate d'ammoniaque et de phosphate d'ammoniaque contenant les acides dans le rapport de 5 équivalents d'acide molybdique pour 1 d'acide phosphorique.

Le sel d'argent s'obtient par double décomposition; quant aux sels de potasse ou de soude, ils ont été obtenus en calcinant un mélange de phosphomolybdate d'ammoniaque et de nitrate de potasse ou de soude, reprenant par l'eau la matière fondue et faisant cristalliser la dissolution.

Ces phosphomolybdates blancs peuvent donner naissance à un grand nombre de sels doubles. Ils peuvent également se combiner avec les azotates pour donner naissance à des sels très bien cristallisés. Ainsi, en faisant bouillir le phosphomolybdate d'ammoniaque avec un alcali en excès pour chasser l'ammoniaque, et ajoutant à la dissolution une quantité convenable d'acide azotique, on obtient facilement ces sels doubles. Voici la formule de l'un d'eux, le sel de potasse :

$$3\,KO,AzO^5 + 3\,KO,PhO^5,5\,MoO^3 + 9\,HO$$

ANALYSE DE PHOSPHOMOLYBDATES

L'analyse des composés précédents offre de très grandes difficultés quand on a recours aux méthodes de séparation actuellement connues pour les corps qui les constituent. H. Debray s'est servi, pour l'effectuer, de procédés très élégants qui peuvent être susceptibles de généralisation.

On sépare l'acide phosphorique de l'acide molybdique en faisant passer sur un mélange d'acide phosphomolybdique et de chaux, chauffé au rouge naissant, dans une nacelle de porcelaine, d'abord un courant d'acide sulfhydrique, puis d'acide chlorhydrique. Il se forme du sulfure de molybdène cristallisé, comme le sulfure naturel, et du chlorophosphate de chaux ou apatite, également cristallisée. Le chlorure de calcium s'enlève par l'eau, l'apatite par l'acide chlorhydrique qui n'attaque pas le sulfure de molybdène; celui-ci, facile à laver et à recueillir, est pesé avec beaucoup d'exactitude. On dose facilement le phosphore dans la liqueur chlorhydrique.

Lorsqu'il s'agit des phosphomolybdates alcalins, une partie de l'alcali transformée en chlorure se volatilise, à la température élevée de l'opération, dans le courant gazeux; pour doser l'alcali, il faut recourir au procédé suivant : on dissout le phosphomolybdate dans un excès d'ammoniaque et l'on ajoute à la liqueur une solution ammoniacale d'azotate d'argent; par l'ébullition, on obtient d'abord du phosphate tribasique d'argent cristallisé, puis du molybdate d'argent incolore et cristallisé également. L'alcali reste dans la liqueur et il est facile de le doser.

APPLICATIONS

I. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE

Nous avons vu que Svanberg et Struve se sont servis de molybdate d'ammoniaque, dissous dans les acides, pour reconnaître et doser l'acide phosphorique dans des matières contenant cet élément en petites quantités. Depuis la découverte de ce réactif, on a beaucoup disserté sur les méthodes à employer pour faire des dosages exacts. Sans vouloir discuter les travaux fort nombreux publiés à ce sujet et dont les résultats sont peu concordants, nous croyons devoir indiquer les précautions principales qu'il faut prendre pour éviter le plus grand nombre d'erreurs possible :

1° Les liqueurs claires à analyser ne doivent *jamais* contenir ni acide arsénique, ni acide silicique. Il se produirait des arsénio- et silico-molybdates analogues aux phosphomolybdates.

2° Elles ne doivent contenir, si l'on veut peser directement le phosphomolybdate obtenu, ni potasse, ni cæsium, ni rubidium; on aurait un mélange de phosphomolybdates d'ammoniaque et de ces bases. Il faut, si l'on a opéré en présence de ces bases, redissoudre le précipité dans de l'ammoniaque, et doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

3° On peut employer des liqueurs contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique; la dissolution du molybdate d'ammoniaque dans l'eau peut être versée dans l'acide ou inversement; il suffit, dans cette opération, d'éviter la production d'un précipité de molybdates acides difficiles à redissoudre quand ils se sont formés en grande quantité. Quand on veut conserver au même titre les liqueurs, il vaut mieux employer l'acide chlorhydrique qui ne précipite pas, même au bout d'un temps très long, comme nous l'avons fait voir, une portion de l'acide molybdique. Il faut éviter un grand excès de ces deux acides qui dissolvent le précipité de phosphomolybdate.

4° Il faut éviter, dans les liqueurs, la présence de l'acide sulfurique, de l'acide citrique, de l'acide oxalique et probablement de l'acide tartrique, qui empêchent dans des proportions considérables la production du phosphomolybdate d'ammoniaque.

5° Il faut opérer avec des dissolutions étendues, en ayant soin que l'acide molybdique soit toujours en excès par rapport à l'acide phosphorique. La température du mélange ne doit pas s'élever au delà de 50 à 60 degrés centigrades, afin qu'il ne se produise pas des molybdates acides, dont le poids peut être quelconque par rapport au phosphomolybdate produit, comme nous l'avons souvent constaté.

II. — RECHERCHE DE L'AMMONIAQUE, DE LA POTASSE OU DES ALCALIS AZOTÉS, ETC.

L'acide phosphomolybdique est un réactif très sensible pour rechercher ces

matières, et son emploi devrait être répandu. Le phosphomolybdate de soude, préparé comme nous l'avons indiqué, est un excellent réactif pour le même usage. Pour de faibles quantités de base, on a un précipité abondant, à cause de l'équivalent élevé de l'acide phosphomolybdique.

RÉGÉNÉRATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE OU DU MOLYBDATE D'AMMONIAQUE CONTENU DANS LES RÉSIDUS DES ANALYSES DES MATIÈRES PHOSPHATÉES

1° *A l'état d'acide molybdique.* — Le traitement un peu long, mais sûr, est le même que l'un de ceux employés pour l'extraction de cet acide du molybdate de plomb. On calcine le résidu obtenu par l'évaporation des liqueurs contenant de l'acide molybdique, de façon à chasser tout l'acide nitrique; la matière ainsi obtenue est redissoute dans de l'ammoniaque en excès et transformée en sulfomolybdate, duquel l'on extrait l'acide molybdique comme on l'a déjà indiqué.

2° *A l'état de molybdate d'ammoniaque.* — Ce procédé très rapide peut être employé avantageusement dans un certain nombre de cas. C'est celui que H. Debray a employé, et fait employer depuis de longues années au laboratoire de l'École normale. On précipite tout l'acide molybdique dans les liqueurs au moyen d'une quantité convenable d'acide phosphorique. Le phosphomolybdate produit est dissous dans un excès d'ammoniaque, et additionné d'un poids déterminé de chlorure de magnésium, que l'on peut mettre sans inconvénient en léger excès. L'acide phosphorique est éliminé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et l'on obtient du molybdate d'ammoniaque très pur, après quelques cristallisations. Les dernières eaux mères retiennent les matières étrangères, toujours en minime quantité, que ces différentes opérations ont laissées.

ARSÉNIOMOLYBDATES ET ACIDES ARSÉNIOMOLYBDIQUES

H. Rose a montré que l'acide arsénique donne avec le molybdate d'ammoniaque, en solution azotique, un précipité jaune, comme celui que donne l'acide phosphorique ordinaire, dans les mêmes circonstances. Il résulte des recherches de H. Debray (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1049) que ce corps est comme le phosphomolybdate correspondant, le sel ammoniacal d'un acide complexe, résultant de la combinaison d'un équivalent d'acide arsénique avec vingt équivalents d'acide molybdique. Sa composition peut être représentée par la formule :

$$3\,AzH^4O, AsO^5, 20\,MoO^3.$$

1° *Acide jaune.* — Pour retirer de ce sel l'acide arséniomolybdique jaune, il faut le faire bouillir avec de l'eau régale, qui détruit l'ammoniaque; mais cette méthode, qui permet de préparer si facilement l'acide phosphomolybdique, est bien moins avantageuse pour obtenir l'acide arséniomolybdique, parce que ce composé se dédouble par évaporation. La matière desséchée, à une température plus

ou moins élevée, se compose toujours d'acide arséniomolybdique jaune non décomposé, d'acide molybdique, et d'un autre acide arséniomolybdique plus riche que l'acide jaune en acide arsénique. — Cette matière est reprise par une petite quantité d'eau qui dissout les acides arséniomolybdiques, et la liqueur est placée sous une cloche à dessécher après avoir été additionnée d'un peu d'acide azotique pour empêcher la réduction des acides. La dissolution devient sirupeuse et laisse déposer peu à peu un mélange de beaux cristaux jaunes et blancs, assez volumineux pour qu'il soit possible de les séparer mécaniquement.

Les cristaux jaunes formés en liqueur nitrique appartiennent au prisme doublement oblique; ils retiennent une certaine quantité d'acide nitrique. La formule de l'hydrate ainsi obtenu est :

$$AsO^5,20\,MoO^3 + 27\,HO.$$

Cet acide donne aussi avec les sels de potasse un précipité jaune insoluble d'un arséniomolybdate de potasse semblable au phosphomolybdate jaune de potasse. La formule de ce sel est :

$$3\,KO,AsO^5,20\,MoO^3.$$

ACIDE ARSÉNIOMOLYBDIQUE BLANC ($AsO^5,6\,MoO^3,16\,HO$)

Cet acide cristallise, dans des dissolutions sirupeuses, en prismes rhomboïdaux droits. Si la dissolution contient un excès d'acide azotique, les cristaux deviennent opaques; ils conservent leur transparence quand on les fait cristalliser dans l'eau pure. L'acide arséniomolybdique blanc est parfaitement stable en présence des acides; il s'unit aux bases, sans se dédoubler; quand on le neutralise par un alcali, on obtient un précipité gélatineux, blanc, peu soluble dans l'eau froide et qui ne se dissout bien que dans les acides ou les alcalis en excès. En neutralisant ces solutions, le précipité se reforme. On obtient également des précipités gélatineux quand on verse la dissolution de cet acide dans la plupart des dissolutions métalliques et neutralisant la liqueur, s'il est nécessaire, par un peu d'alcali. Le sel gélatineux obtenu avec l'ammoniaque a pour formule :

$$4\,AzH^4O,AsO^5,6\,MoO^3 + Aq.$$

Les sels gélatineux sont solubles dans les acides qui les transforment en d'autres sels moins basiques, cristallisables, que l'on peut obtenir par d'autres procédés.

ARSÉNIOMOLYBDATE BLANC ET ACIDE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,AsO^5,6\,MoO^3+4\,HO$)

On obtient rapidement ce sel en mélangeant du molybdate d'ammoniaque dissous dans l'acide nitrique avec la quantité théorique d'acide arsénique. La

liqueur un peu concentrée, maintenue vers 50 à 60 degrés dans une étuve, laisse déposer sur les parois du vase de gros octaèdres très brillants, qui dérivent du prisme droit à base carrée. A une température très élevée il se forme une certaine quantité d'arséniomolybdate jaune, qui souille les gros cristaux, et à une température plus basse un sel plus hydraté, qui est très efflorescent.

ARSÉNIOMOLYBDATE BLANC ET ACIDE DE SOUDE ($NaO,AsO^5,6\,MoO^3+12\,HO$)

Ce sel s'obtient facilement en faisant bouillir avec de l'eau un mélange de carbonate de soude, d'acide arsénique et d'acide molybdique dans la proportion indiquée par la formule. La liqueur, filtrée et spontanément évaporée dans une atmosphère sèche, devient sirupeuse et laisse déposer, au bout de quelques semaines, de beaux cristaux prismatiques.

On peut préparer l'acide arséniomolybdique blanc très facilement avec le sel d'ammoniaque blanc; il suffit de faire bouillir ce sel avec de l'eau régale, ce qui donne d'abord le précipité d'arséniomolybdate jaune d'ammoniaque; mais ce précipité disparaît, et l'on obtient une dissolution que l'on peut amener avec précaution à consistance sirupeuse; l'acide blanc se dépose alors en cristaux nets et volumineux si l'on achève l'évaporation dans l'air bien desséché.

ACIDES SILICOMOLYBDIQUE ET SILICOMOLYBDATES

Les analogies de l'acide molybdique et de l'acide tungstique permettaient, après les belles recherches de Marignac sur les silicotungstates, de prévoir l'existence des silicomolybdates, analogues aux silocotungstates. Des recherches avaient même été tentées pour trouver ces corps; on n'était arrivé qu'à des résultats négatifs parce qu'on s'était placé, pour les produire, dans les conditions de formation des silicotungstates, conditions incompatibles avec l'existence des silicomolybdates. C'est à F. Parmentier (*Annales de l'École normale supér.*, 2e série, t. XI, p. 187) qu'on doit la découverte et l'étude de ces combinaisons.

ACIDE SILICOMOLYBDIQUE ($SiO^2,12\,MoO^3,26\,HO$)

Pour préparer cet acide, on se sert du silicomolybdate de sous-oxyde de mercure. Ce sel, mis en suspension dans l'eau, est traité par une dissolution titrée ou une dissolution étendue quelconque d'acide chlorhydrique, qu'on ajoute par petites portions. On reconnaît que l'opération est terminée quand le précipité blanc de sous-chlorure de mercure abandonne nettement la liqueur jaune qui le surnage. Il faut éviter d'ajouter une quantité trop grande d'acide chlorhydrique. Le silicomolybdate de sous-oxyde de mercure retient toujours des traces de nitrate de la même base; il se formerait donc de l'eau régale, dont la pré-

sence pourrait, à un moment donné, déterminer le dédoublement de l'acide silicomolybdique.

Dans cette opération, il reste toujours, dans la liqueur, des traces de sel de mercure. Pour enlever ce métal il suffit de faire passer dans la dissolution, en ayant soin de l'agiter, quelques bulles d'hydrogène sulfuré. Il se produit un léger précipité de sulfure de mercure en même temps que la liqueur verdit et même bleuit, par suite d'une faible réduction. L'évaporation à l'air libre suffit, en général, pour produire la réoxydation de la matière; en tous cas, quelques bulles de chlore ramènent la liqueur à sa couleur jaune primitive.

Pour avoir l'acide cristallisé, on abandonne la dissolution à l'air libre, à l'abri des poussières atmosphériques; on peut hâter l'évaporation par une faible élévation de température. Une élévation de température brusque produit une décomposition de l'oxyde. En plaçant le liquide sur un bain d'eau maintenu vers 50 degrés, j'ai pu l'amener à un degré de concentration suffisant pour obtenir rapidement des cristaux, en utilisant ensuite le vide de la machine pneumatique, en présence de l'acide sulfurique.

On obtient de cette façon des cristaux jaunâtres, translucides, semblables par leur grosseur et leur éclat aux cristaux d'alun; ils appartiennent au système cubique. L'action de la lumière polarisée sur eux n'est pas sensible; ce sont des cubes modifiés par les faces de l'octaèdre; les angles mesurés et les angles calculés se correspondent.

Chauffés, ils fondent vers 45 degrés dans leur eau de cristallisation et se décomposent au-dessous de 100 degrés, puis perdent leur eau; l'acide molybdique se volatilise à son tour et il reste un résidu de silice. — Ils sont très solubles dans l'eau, qui en dissout environ trois fois son poids à la température ordinaire; les acides le dissolvent également à froid, mais le décomposent à chaud, principalement l'acide sulfurique et l'eau régale, avec précipitation de silice. — Les bases produisent également un phénomène de décomposition plus ou moins complexe, et pour obtenir les silicomolybdates il faut avoir des milieux suffisamment acides. L'ammoniaque en excès et les carbonates alcalins précipitent la majeure partie de la silice et donnent naissance aux molybdates ordinaires, retenant de la silice. L'acide silicomolybdique ne donne, à froid, aucun précipité avec les sels métalliques et alcalino-terreux, sauf les sels d'oxyde de thallium et de sous-oxyde de mercure dont les silicomolybdates sont peu solubles.

Les sels d'ammoniaque, en dissolution concentrée, donnent avec cet acide un précipité de silicomolybdate d'ammoniaque insoluble dans ce milieu.

Les alcaloïdes ou leurs combinaisons salines (quinine, morphine, cinchonine, etc.), les ammoniaques composées et leurs sels (aniline, rosaniline, naphtylamine, éthylamines, etc.), même en liqueurs étendues, sont précipités.

Les silicomolybdates de potasse, de soude, de lithine sont très solubles; ceux de cæsium et de rubidium le sont peu.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
	—	—		
SiO^2	2,6	2,6	2,5	2,6
HO	20,8	20,9	20,7	20,8
MoO^3	17,6	»	»	»

SILICOMOLYBDATE D'AMMONIAQUE ($2\,AzH^4O,SiO^2,12\,MoO^3,8\,HO$)

Ce sel est le point de départ de tous les autres, et par conséquent de l'acide silicomolybdique lui-même. C'est lui qu'on obtient le plus facilement à l'état de pureté. Sa faible solubilité en présence des sels ammoniacaux permet de l'avoir cristallisé au sein des liqueurs où il prend naissance, et sa solubilité relative dans l'eau et dans les acides permet de le faire recristalliser un certain nombre de fois, pour le purifier.

Pour le préparer, on peut attaquer la silice gélatineuse par des molybdates très acides, par exemple l'octomolybdate d'ammoniaque. Mais on l'obtient plus facilement par l'addition, à une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique, de silice dialysée ou d'un silicate alcalin dissous dans le même acide. Sa liqueur, d'abord incolore, devient d'un beau jaune, surtout si l'on élève sa température vers 70 degrés, et en la laissant refroidir il se forme une cristallisation d'un sel jaune, dont la quantité augmente quand on abandonne la dissolution à elle-même. Ce sel est le silicomolybdate d'ammoniaque.

Il est jaune : il cristallise en octaèdres microscopiques n'appartenant pas au système cubique ; en effet la lumière polarisée agit énergiquement sur eux ; ce sel est soluble dans l'eau à froid et plus encore à chaud. Chauffé en tubes scellés vers 160 degrés, il se décompose en se décolorant, et il se forme un précipité assez complexe, dans lequel on retrouve des silicomolybdates blancs.

Les acides étendus et froids le dissolvent ; à chaud ils le décomposent. Aussi ne peut-on isoler l'acide de ce sel par l'eau régale comme on peut si facilement le faire pour obtenir l'acide phosphomolybdique ; avec le silicomolybdate d'ammoniaque, l'eau régale, en détruisant l'ammoniaque, produit une précipitation partielle de la silice et on n'a plus qu'une dissolution qui jouit des propriétés de celles qu'on obtient de la même façon avec le molybdate d'ammoniaque.

Ce sel jouit des mêmes propriétés que l'acide : il est insoluble dans les sels ammoniacaux et précipite les mêmes bases.

Analyse.	Calculé.	Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.
AzH^4O	5,1	4,9	4,8	5,0
SiO^2	2,9	2,8	2,9	2,7
HO	7,05	7,2	6,9	7,1
MoO^3	84,95	»	»	»

SILICOMOLYBDATE DE POTASSE ($2\,KO,SiO^2,12\,MoO^3,14\,HO$)

Ce sel a été obtenu par l'action de l'acide silicomolybdique sur le chlorure de potassium. En faisant évaporer le mélange de ces deux corps, on obtient par

refroidissement de longues aiguilles, d'un beau jaune, que l'on peut purifier par cristallisations successives. Le mélange de l'acide silicomolybdique et du chlorure de potassium, abandonné à l'évaporation spontanée, donne le même sel. Ce sel est très efflorescent.

Je n'ai pu obtenir directement les sels de potasse et de soude par l'action de la silice sur les molybdates correspondants dissous dans l'acide nitrique ; ces sels sont en effet très solubles, et ne peuvent être séparés des autres matières qui se produisent dans l'opération, qu'à l'aide de cristallisations faites à chaud ; dans ces conditions, on obtient de magnifiques cristaux jaunes, mais qui sont des combinaisons plus complexes, analogues à celles obtenues, par Marignac avec les silicotungstates, et par Debray avec les phosphomolybdates, et qui renferment de l'acide nitrique. Le silicomolybdate d'ammoniaque, soumis à l'ébullition avec du nitrate d'ammoniaque, donne des cristaux rhomboédriques renfermant également de l'acide nitrique : ce sont là des combinaisons nouvelles bien distinctes des silicomolybdates.

Analyse.	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
—	—	—	—
KO	8,4	8,9	8,7
SiO^2	2,6	2,6	2,5
HO	11,3	11,4	11,3
MoO^3	77,7	»	»

SILICOMOLYBDATE D'ARGENT ($2AgO,SiO^2,12MoO^3$)

Ce sel a été obtenu en mélangeant des dissolutions étendues de nitrate d'argent et d'acide silicomolybdique. La liqueur évaporée donne naissance à des cristaux jaunes de forme prismatique et toujours très petits, mais très brillants, qu'on peut purifier par cristallisations.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (moyenne).
—	—	—
AgO	20,7	20,7
SiO^2	2,65	2,7
MoO^3	76,65	»

SILICOMOLYBDATE DE THALLIUM ($2TlO,SiO^2,12MoO^3,10HO$)

Ce sel peut se préparer directement. Quand, à du molybdate de thallium mis en suspension dans de l'eau chargée d'acide nitrique, on ajoute une dissolution acide d'un silicate, on voit, surtout si l'on élève la température, la matière blanche se transformer en un précipité jaunâtre.

Pour préparer ce sel d'une façon plus sûre et à un plus grand état de pureté,

il vaut mieux, à une dissolution étendue d'un sel de thallium, ajouter une dissolution également étendue de silicomolybdate d'ammoniaque ou d'acide silicomolybdique. Il se forme un précipité gélatineux jaunâtre qui, bientôt, se transforme en une poudre lourde, cristalline, semblable à l'iodure de thallium. On lave ce sel par décantation avec une dissolution étendue d'un sel de thallium. Cette poudre, abandonnée à elle-même ou chauffée avec de l'eau à 150 degrés, donne des cristaux sensibles, sur lesquels la lumière polarisée agit énergiquement.

Analyse.	Calculé.	Trouvé	
		I.	II.
TlO	30,10	30,00	30,05
SiO^2	2,10	1,95	2,10
HO	6,30	6,30	6,40
MoO^3	61,50	»	»

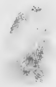
SILICOMOLYBDATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE ($4Hg^2O,SiO^2,12Mo^3$)

Ce sel s'obtient, par double décomposition, avec l'acide silicomolybdique ou le silicomolybdate d'ammoniaque et le nitrate de sous-oxyde de mercure ; on obtient ainsi une masse caséeuse, qui, peu à peu, se transforme en une poudre cristalline jaune, ressemblant, à première vue, à l'oxyde de mercure obtenu par précipitation. Ce sel peut être obtenu directement en ajoutant à du molybdate de sous-oxyde de mercure un silicate alcalin dissous dans l'acide nitrique ; mais, si l'on vient à chauffer ce mélange, il se produit encore une combinaison nitrique.

Le sel ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux microscopiques, sur lesquels agit la lumière polarisée. Si l'on dissout ces cristaux dans l'acide nitrique et qu'on réduise cette dissolution par le mercure métallique, on obtient des cristaux plus nets, mais cependant toujours microscopiques.

Ce sel ne peut être lavé à l'eau qui le décompose ; il faut, pour le laver, se servir d'une dissolution étendue de nitrate de sous-oxyde de mercure ; après un certain nombre de lavages, par décantation, on fait tomber le sel sur de la porcelaine dégourdie, qui absorbe rapidement le liquide interposé ; on ne peut le dessécher en présence du papier ; les matières organiques produisent sur ce sel, comme du reste sur tous les autres silicomolybdates, une réduction très rapide. Malgré un certain nombre de lavages, ce sel renferme toujours une petite quantité de nitrate, qui fait que l'analyse donne un nombre trop fort pour le mercure.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
Hg^2O	48,2	49,5
SiO^2	1,6	1,5
MoO^3	50,2	»



SILICOMOLYBDATES DE CÆSIUM ET DE RUBIDIUM

Ces sels sont peu solubles : c'est là un fait très intéressant et qui pourra trouver son application en analyse et dans la séparation de ces deux bases alcalines des matières qui se trouvent associées à elles.

On sait les difficultés que l'on éprouve à caractériser, par une réaction chimique la présence du cæsium et du rubidium, quand ils se trouvent, comme cela a lieu presque toujours, en présence des sels de potasse. L'acide silicomolybdique ne précipitant, parmi les bases alcalines, que le cæsium et le rubidium, on a donc un réactif précieux pour déceler ces corps, lors même qu'ils sont en petite quantité dans une matière. L'équivalent de cet acide étant élevé, on a, pour peu de base, un précipité abondant; de plus, le silicomolybdate de rubidium étant soluble, quoique faiblement, on pourra le séparer de celui de cæsium, qui paraît totalement insoluble en présence des acides. Jusqu'ici le réactif le plus sensible du cæsium était le bichlorure d'étain, qui donne, avec le chlorure de cæsium, un chlorure double peu soluble. L'acide silicomolybdique est plus sensible encore : il décompose en effet le sel précédent et donne du silicomolybdate de cæsium.

Le cæsium se trouve dans un grand nombre de roches, en faibles proportions, sauf quelques rares exceptions, et il est en général associé à la potasse. Il faut des opérations fort longues pour le reconnaître, et le plus souvent on n'a d'autre guide que le spectroscope. Le lépidolithe, en particulier, en renferme de petites quantités. J'ai constaté que ce minerai, traité d'une façon convenable, donne une liqueur dans laquelle se produit, d'une façon très nette, un précipité de silicomolybdate de cæsium, mélangé d'un peu de silicomolybdate de rubidium, par l'addition d'une petite quantité d'acide silicomolybdique.

SILICOMOLYBDATES BLANCS

Outre les silicomolybdates jaunes que nous avons décrits, il existe d'autres combinaisons salines renfermant de la silice et de l'acide molybdique combinés. Ces sels sont blancs et se produisent dans un certain nombre de circonstances; ils se forment, en général, en même temps que les sels jaunes. On obtient encore des silicomolybdates blancs quand on attaque la silice gélatineuse par des molybdates très acides à l'ébullition ou en tubes scellés, ou par la décomposition par la chaleur des sels jaunes. Ils sont tous peu solubles ; leur forme cristalline diffère de celle des sels qui leur ont donné naissance, et l'acide fluorhydrique ne leur enlève pas toute la silice qu'ils renferment. Leur étude reste à être faite : elle présente des difficultés à cause du peu de solubilité de ces matières ; on ne les obtient pas facilement à un grand état de pureté.

ANALYSE DES SILICOMOLYBDATES

L'analyse des silicomolybdates est difficile à cause de la teneur faible de ces sels en matières autres que l'acide molybdique ; mais parmi tous les éléments qu'ils renferment, celui qui est le plus difficile à doser est la silice. Pour doser cet élément, les méthodes ordinaires ne peuvent être appliquées, puisque l'on reproduirait, en les appliquant, les sels qu'il s'agit de décomposer. L'attaque de ces matières par le bisulfate de potasse en fusion, méthode qui a donné à Marignac de si bons résultats pour l'analyse des silicotungstates, échoue également et ne donne que des résultats peu certains. L'action des molybdates acides de soude et de potasse sur la silice m'a mis sur la voie d'un procédé qui permet de doser la silice à l'état cristallisé et qui pourra peut-être servir avantageusement pour l'analyse d'un certain nombre d'autres substances silicatées.

Quand on attaque la silice par des molybdates en fusion, on reproduit du quartz, quand l'opération est faite à la température la plus basse possible, de la tridymite, à haute température. Quand on pèse la silice employée et qu'on la compare à celle qu'on retrouve cristallisée, on constate qu'en employant des molybdates voisins de la neutralité il n'y a qu'une différence négligeable entre les nombres fournis par l'expérience ; avec des molybdates plus acides, il y a des différences, faibles toujours, mais d'autant plus grandes que le molybdate est plus acide. Il faut donc deux opérations : dans la première, on fait fondre le silicomolybdate avec une quantité de carbonate alcalin inférieure à celle qu'il faut pour neutraliser tout l'acide molybdique ; on obtient ainsi un résultat qui, comparé aux données fournies par le dosage des autres éléments, permet de calculer la quantité exacte de carbonate qu'il faut ajouter pour être en présence d'un composé à peu près neutre. La fusion du mélange donne alors, à l'état cristallisé, toute la silice contenue dans le silicomolybdate. Il faut aussi avoir soin que le mélange, fondu pendant un temps suffisant, pour que la cristallisation soit totale, soit refroidi le plus lentement possible.

APPLICATION A L'ANALYSE

D'après ce qui précède, on voit que les silicomolybdates et les phosphomolybdates ont une grande analogie : ils se produisent dans les mêmes circonstances, ils ont même couleur, même aspect ; ils diffèrent, il est vrai, par leur composition et par leur solubilité, mais ils peuvent facilement être confondus quand on recherche l'acide phosphorique par la liqueur molybdique, et le dosage de l'acide phosphorique en présence de la silice peut être entaché d'erreurs plus ou moins grossières quand on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque. Ces erreurs ne disparaissent pas, quand on redissout dans l'ammoniaque le phosphomolybdate d'ammoniaque et qu'on dose dans cette liqueur l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; l'ammoniaque ne précipite pas toute la silice des silicomolybdates formés et l'addition

du sel magnésien produit dans la dissolution obtenue un précipité de silicate de magnésie qui, par son aspect et quelques-unes de ses propriétés, peut être confondu avec le phosphate ammoniaco-magnésien. On voit donc qu'avant de doser l'acide phosphorique dans une matière qui renferme de la silice à l'état soluble, il faut se débarrasser, par les méthodes connues, de cet acide.

FLUOXYMOLYBDATES

Dans les molybdates, le fluor peut, comme dans les tungstates, les niobates, les titanates, les zirconates, les stannates, etc., remplacer l'oxygène équivalent à équivalent. On obtient par cette substitution des sels nouveaux, pour la plupart bien cristallisés. Le type de ces composés a été donné par Berzélius, qui a également indiqué la manière d'obtenir ce genre de sels (*Ann. de ch. et de phys.* (2), t. XXIX, p. 369). M. Delafontaine (*Archives des sc. phys. et nat.*, Genève, t. XXX, p. 240) a publié un mémoire sur les fluoxymolybdates, étude dans laquelle il a décrit un certain nombre de ces composés en s'attachant principalement aux analogies qu'ils présentent avec les fluoxytungstates étudiés par Marignac. Cependant ces corps sont loin d'être connus, et leur nombre paraît devoir être aussi grand que celui des molybdates eux-mêmes. L'analyse des sels décrits a été faite d'une façon trop succincte et demanderait à être reprise comme aussi l'étude de ces sels.

La plupart de ces composés sont solubles dans l'eau et cristallisent d'une manière nette et facile. L'examen de la forme de certains d'entre eux a conduit à établir leur isomorphisme avec les fluoxytungstates. Plusieurs sont isomorphes, non pas avec les fluoxytungstates correspondants, mais avec les fluoxystannates, fluoxytitanates et fluoxyzirconates des mêmes bases.

M. Delafontaine, outre les fluoxymolybdates correspondant aux molybdates neutres, a décrit des corps obtenus par l'action de l'acide fluorhydrique en excès sur des molybdates acides.

Les sels neutres sont inaltérables à l'air : les sels acides perdent souvent à l'air de l'acide fluorhydrique et deviennent opaques; tous, grillés à l'air, perdent à la longue leur fluor. Le résidu de la calcination est un molybdate contenant tout le molybdène primitif à l'état d'acide molybdique ou un mélange de molybdate et d'oxydes de molybdène; une partie du molybdène est souvent volatilisée en même temps que le fluor.

FLUOXYMOLYBDATE NEUTRE DE POTASSE ($KO,MoO^3+KFl,MoFl^3+2HO$)

Ce sel, par son aspect, se confond avec les fluoxyniobate, fluoxytungstate et fluoxytitanate de potasse. Il cristallise en tables octogones très minces, transparentes, qui se forment le mieux en présence d'un excès d'acide fluorhydrique et se dissout abondamment dans l'eau bouillante, qui en abandonne la plus grande partie par refoidissement.

Marignac a déterminé la forme cristalline de ce sel, qui est celle d'un prisme oblique non symétrique. Les faces observées sont une base P, les faces M et N du prisme, les modifications E et A sur les arêtes de celui-ci ; les arêtes de la base sont tronquées par les faces *n* 1/2, *a* et *e*, etc.

		Calculé.	Observé.
		Degrés.	Degrés.
	Pa	= 106,51′	107,00′
	PA	= 80,10	80,10
	Pα	= 57,0	57,0
	PM	= 96,20	76,20
	P*n*1/2	= 107,39	108,0
	PN	= 70,25	71,0
	Pν1/2	= 44,10	45,0
	P*e*	= 129,2	»
	PE	= 108,21	109,0
	Pε	= 81,36	»
	Pε1/2	= 57,56	»
	αM	= 122	122,0
	α*e*	= 69,46	»
	αν1/2	= 36,17	36,17
	AM	= 132,24	132,30
	AE	= 86,41	86,30
	AN	= 44,11	44,15
	*a*M	= 134,51	134,30
	*a*ε	= 87,20	»
	*an*1/2	= 42,35	42,20
Angles plans de P.	AM	= 135,3	»
	AE	= 89,44	»
	AN	= 43,41	»
	MM	= 90,22	»

Le fluoxymolybdate neutre de potasse ne s'altère pas à l'air ; il perd son eau à 100 degrés. Chauffé au rouge, il fond en un liquide pâteux jaune, en se transformant en molybdate neutre de potasse pendant qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique. Pendant le refroidissement, la masse fondue présente les transformations du molybdate neutre de potasse et est entièrement soluble dans l'eau.

Ce sel, analysé par Berzélius, donne des résultats correspondants à la formule indiquée.

Il a été obtenu, soit en mélangeant de l'acide fluorhydrique à une dissolution chaude de molybdate de potasse neutre, soit en ajoutant de la potasse à une dissolution d'acide molybdique dans l'acide fluorhydrique.

FLUOXYMOLYBDATE ACIDE DE POTASSE ($KO,MoO^3 + MoFl^3 + 2HO$)

Ce composé prend naissance quand on redissout le sel précédent dans un excès d'acide fluorhydrique ou, préparation qui réussit mieux, quand on traite par cet acide un molybdate acide de potasse. Par la concentration et le refroi-

dissement de la liqueur, ce sel cristallise en aiguilles prismatiques transparentes, douées d'un éclat soyeux, et qui rappellent par leur forme et leurs modifications les fluoxytungstates acides de potasse et l'ammoniaque. Ces cristaux ne s'effleurissent qu'à la longue.

Pour analyser ce sel, M. Delafontaine l'a simplement calciné et, du poids du résidu, il tire sa composition.

FLUOXYMOLYBDATE DE SOUDE NEUTRE ($NaO,MoO^3+NaFl,MoFl^3+Aq$)

En traitant le molybdate neutre de soude par l'acide fluorhydrique, en léger excès, et mettant à cristalliser, il se produit des croûtes formées par l'aggrégation de grains cristallisés transparents.

Ce sel calciné, à l'air libre, donne le molybdate neutre de soude; chauffé en vase clos, il reste le sel primitif qui n'a perdu que l'eau de cristallisation. L'analyse de ce corps, très sommairement faite, a conduit M. Delafontaine à admettre la formule indiquée.

FLUOXYMOLYBDATE ACIDE DE RUBIDIUM ($RbO,MoO^3+MoFl^3+2H)O$

Pour obtenir ce sel, M. Delafontaine a chauffé légèrement l'eau mère qui avait fourni le trimolybdate de rubidium, puis ajouté à la liqueur un excès d'acide fluorhydrique. Par le refroidissement, il s'est produit de fines aiguilles soyeuses, formant un grand nombre de houppes. L'eau pure a permis de faire recristalliser ce sel. Comprimés entre du papier à filtrer, les cristaux ressemblaient au fluoxytantalate de potasse.

Ce sel a été analysé plus sommairement encore que les autres. Une seule analyse en a été faite par la calcination du sel; il s'est dégagé du fluorure de molybdène, et malgré cela l'auteur lui assigne la formule indiquée.

FLUOXYMOLYBDATE NEUTRE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,MoO^3+AzH^4Fl,MoFl^3+2HO$)

Quoique plus soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant, ce corps cristallise avec une grande facilité en belles tables ayant près de 1 millimètre d'épaisseur. L'aspect général des cristaux rappelle celui du fluoxymolybdate de potasse, avec lequel ce sel est isomorphe.

Ce sel a été obtenu en additionnant d'un fort excès d'ammoniaque une dissolution de molybdate ordinaire, et traitant ensuite la liqueur par de l'acide fluorhydrique.

Chauffé dans une capsule découverte, il subit une fusion pâteuse et dégage d'abondantes vapeurs composées d'eau, de fluorure de molybdène et d'acide fluorhydrique. Le résidu de la calcination est bleu; il s'oxyde au rouge sombre et se transforme en acide molybdique.

L'analyse de ce sel a été faite très succinctement. Voici d'ailleurs le texte même du mémoire original à ce sujet :

« Comme la formule de ce sel ne pouvait faire aucun doute pour moi, » je me suis contenté d'une vérification faite en dosant le molybdène à l'état » d'acide molybdique : pour cela le sel a été traité à chaud par l'acide sulfu- » rique en excès ; la masse demeurée après le départ de l'acide fluorhydrique » a été desséchée, additionnée d'ammoniaque, puis calcinée avec précaution, » jusqu'à ce qu'il ne restât plus que de l'acide molybdique. »

FLUOXYMOLYBDATE ACIDE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O, MoO^3 + MoFl^3 + 2HO$)

Ce sel a été préparé en traitant le sel précédent ou bien le molybdate ordinaire d'ammoniaque par un excès d'acide fluorhydrique et laissant reposer la liqueur. Il se produit de petits cristaux prismatiques, minces, qui, chauffés au rouge, présentent les mêmes caractères que le sel précédent. Il a été analysé de même.

Marignac a déterminé ses angles. Il dérive d'un prisme rhomboïdal droit modifié par les faces *e* comme le fluoxytungstate correspondant.

		Calculé.	Trouvé.
		Degrés.	Degrés.
MA................	=	151,50′	151,45′
MM................	=	123,40	123,40
ee..................	=	97,6	97,6
A*e*................	=	90,0	90,0
M*e*....	=	108,12	108,15
$e^{5}/_{3}e^{5}/_{3}$.............	=	68,23	»

FLUOXYMOLYBDATE DE THALLIUM ($TlO,MoO^3,TlFl,MoFl^3+Aq$)

Quand on mélange une dissolution de sulfate de thallium avec du fluoxymolybdate neutre de potasse, il se forme, comme cela a lieu pour les combinaisons analogues du thallium, un abondant précipité blanc caséiforme, qui se redissout en grande partie quand on chauffe la liqueur où il a pris naissance, pour se déposer de nouveau par refroidissement à l'état de poudre cristalline.

En dissolvant à chaud du molybdate neutre de thallium dans un excès d'acide fluorhydrique étendu de quatre à cinq fois son volume d'eau, et laissant refroidir, il s'est produit de petits prismes aplatis, d'un jaune clair, brillants, opaques, peu solubles dans l'eau, généralement maclés suivant E, formés par les faces M d'un prisme rhomboïdal droit, profondément modifié par les faces A et terminé par le biseau *a*.

Le grillage à l'air a donné un émail qui était du molybdate neutre à peine soluble dans l'eau.

Des essais pour obtenir le fluoxymolybdate de lithine et celui de magnésie n'ont pas abouti.

M. Delafontaine a étudié quelques fluoxymolybdates métalliques, et il a trouvé que ceux qui appartiennent à la série magnésienne cristallisent avec facilité, sont inaltérables à l'air sec, sont solubles dans l'eau pure sans décomposition, mais perdent facilement par le grillage tous les éléments, sauf le métal, qui reste à l'état d'oxyde. Un grillage ménagé à basse température permet cependant d'obtenir le molybdate.

Nous ne ferons que citer les sels de zinc, de cadmium, de cobalt, de nickel, qui paraissent isomorphes avec les fluoxyzirconates, fluoxystannates, fluoxiniobates correspondants et qui rentrent dans la formule :

$$RO,MoO^3 + RFl + MoFl^3 + 6HO.$$

SULFURES DE MOLYBDÈNE

Il existe, d'après Berzélius, trois sulfures de molybdène : le sulfure naturel, MoS^2, correspondant au bioxyde, et deux sulfures artificiels, l'un, MoS^3, correspondant à l'acide molybdique, et l'autre, MoS^4, n'ayant jusqu'ici aucun analogue dans la série des composés oxygénés.

BISULFURE DE MOLYBDÈNE (SULFURE NATUREL) (MoS^2)

Il se rencontre dans le règne minéral et on le désigne sous le nom de molybdénite. Il ressemble beaucoup au graphite ; il est gras au toucher comme lui et peut servir à écrire sur le papier, mais il laisse une trace d'un vert foncé sur la porcelaine. Ses cristaux paraissent appartenir au système hexagonal régulier, mais les lames, facilement clivables, sont toujours assez mal cristallisées. Son poids spécifique est plus considérable que celui du graphite (4,138 à 4,569). Il est infusible et inaltérable quand on le chauffe à l'abri de l'air, mais il s'oxyde facilement à l'air et se transforme en acide sulfureux et en acide molybdique volatils. L'acide sulfurique bouillant l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux et production d'une liqueur bleue. L'acide azotique l'oxyde facilement sans le dissoudre beaucoup et donne de l'acide molybdique ne renfermant que des traces d'eau. Les alcalis sont sans action sur lui.

M. Debray l'a reproduit à l'état cristallisé, sous forme de belles lames, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique mélangé à de l'hydrogène sulfuré sur des molybdates mélangés à beaucoup de chaux. Il se produit aussi, avec des signes de cristallisation, quand on calcine les autres sulfures à l'abri de l'air.

Analyse d'après Svanberg et Struve et Berzélius :

	Calculé.	Trouvé (moyenne) Sv. et St.	Berzélius.
	—	—	—
Mo...........	60	59,85	59,80
S...	40	»	»

TRISULFURE DE MOLYBDÈNE (MoS^3)

Ce sulfure peut être considéré par sa composition et ses propriétés comme étant l'analogue de l'acide molybdique au moyen duquel on peut du reste le préparer par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Pour le préparer facilement et pur, on fait agir le gaz sulfhydrique sur une dissolution concentrée d'un molybdate alcalin et on précipite la liqueur produite, par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus. On obtient un précipité gélatineux d'un brun plus ou moins foncé, qui devient noir par la dessiccation. Sur la porcelaine il laisse une trace brunâtre. Par la distillation il se transforme en bisulfure et en soufre. Peu soluble dans les alcalis, il se dissout plus facilement dans les sulfures alcalins, surtout à l'aide de la chaleur.

On fait aussi dissoudre, pour préparer ce corps, l'acide molybdique ou un molybdate dans un sulfure alcalin et l'on précipite la liqueur rouge formée par un acide; mais dans ce cas, le sulfure peut être mélangé à du soufre. On utilise souvent cette réaction pour séparer le molybdène; pour que l'opération réussisse, il est nécessaire qu'on fasse digérer le molybdate avec le sulfure pendant un temps assez long et même qu'on soumette la liqueur à une température voisine de son ébullition; sans quoi la précipitation du molybdène n'est que partielle et il reste une liqueur plus ou moins colorée dont il est difficile de séparer le molybdène qui reste. Il est probable qu'il se forme dans ces circonstances des composés dans lesquels la substitution du soufre à l'oxygène n'est pas totale et l'action des acides sur ces corps est complexe. Il faut avoir soin aussi d'éviter dans ces précipitations la présence de l'acide azotique; il y a dans ce cas oxydation partielle des sulfures et la séparation du molybdène devient très pénible.

Analyse (Berzélius).	Calculé.	Trouvé.
Mo	50	49,72
S	50	50,28

TÉTRASULFURE DE MOLYBDÈNE [MoS^4 (?)]

D'après Berzélius, on obtient ce composé en préparant une solution de sulfomolybdate de potasse (dissolution du trisulfure de molybdène dans le sulfure de potassium) et la saturant exactement de trisulfure de molybdène, ou mieux en mettant un excès de ce dernier corps. On fait bouillir le tout longtemps avec de l'eau : la dissolution se trouble et il se dépose une poudre noire, que l'on lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage précipitent par l'acide chlorhydrique une matière rougeâtre et non brun noirâtre.

On traite alors la masse ainsi obtenue par l'eau bouillante; il se forme une dissolution rouge foncé que l'on traite par l'acide chlorhydrique; il se produit un précipité volumineux, rouge foncé, translucide, que l'on peut laver à l'eau.

C'est du persulfure de molybdène qui diminue beaucoup de volume par la dessiccation, devient gris et donne une poudre d'un brun-cannelle. La formation de ce sulfure est due à ce que le trisulfure de molybdène en présence du sulfomolybdate de potasse est réduit en bisulfure qui se précipite en même temps que le persulfomolybdate formé ; ce sel peu soluble dans l'eau froide est facilement dissous dans l'eau chaude et les acides précipitent de sa dissolution le persulfure de molybdène.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzélius).
—	—	—
Mo...............	42,86	42,65
S....	57,14	57,35

SULFOMOLYBDATES

Ces composés intéressants ont été découverts et décrits par Berzélius; ils forment une série de sels, série probablement parallèle à celle des molybdates, mais moins étudiée que cette dernière. Berzélius en décrit un grand nombre (*Traité de chimie*) et signale l'existence de la série complète de ces sels, comme il le fait pour les molybdates. Voici les caractères généraux qu'il donne de ces sels.

Ils contiennent le sulfure de molybdène au degré de sulfuration qui correspond à l'acide molybdique. Ceux qui ont pour base les alcalis et les terres alcalines sont solubles dans l'eau; la dissolution neutre de ces sels a une belle couleur rouge; quand elle contient un excès de sulfure de molybdène, elle tire sur le brun et, quand la sulfobase prédomine, elle est rousse. Les sulfomolybdates cristallisent; les cristaux sont tantôt bruns ou d'un rouge-rubis, tantôt d'un rouge-rubis, vus par transparence, et vus par réflexion, d'un beau vert semblable à celui des élytres verts de certains coléoptères. Ils sont décomposés par les acides; ceux-ci, mis en excès, en dégagent de l'acide sulfhydrique et précipitent une poudre d'un brun noirâtre presque noir qui est du trisulfure de molybdène. Ils sont décomposés par la distillation sèche; tantôt la sulfobase se combine avec le soufre du sulfure de molybdène, et lorsqu'on verse de l'eau sur la matière, le polysulfure produit se dissout et il reste du bisulfure de molybdène; tantôt, quand la base n'est pas susceptible de passer à un degré plus élevé de sulfuration, du soufre se volatilise, et le résidu contient une combinaison ou bien un simple mélange de bisulfure de molybdène et de sulfobase. Réciproquement le bisulfure de molybdène ne décompose pas, par voie humide, les polysulfures. Les dissolutions neutres concentrées se conservent assez bien à l'air, mais elles sont décomposées très rapidement, quand la liqueur renferme un excès, soit de sulfobase, soit d'une oxybase. La dissolution étendue des sels neutres, exposée à l'air, devient peu à peu plus foncée en couleur; une partie de la base absorbe de l'oxygène et passe à l'état d'hyposulfite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sulfosel avec un excès de trisulfure de molybdène qui finit par se décomposer lui-même; il se produit un précipité de sulfure et la

liqueur devient bleue ; cependant ce phénomène est fort lent à se produire. Il existe de plus, d'après Berzélius, plusieurs degrés de saturation de ces sels.

Les sulfomolybdates neutres correspondent à la formule RS,MoS^3 (Berzélius).

SULFOMOLYBDATE DE POTASSE (KS,MoS^3)

Le plus important de ces sels est le sulfomolybdate de potasse. Voici le meilleur procédé à suivre pour se procurer ce sel. On mêle du carbonate de potasse avec un peu plus de soufre qu'il n'en faut pour donner naissance au persulfure de potassium et avec un peu de charbon en poudre, afin de décomposer le sulfate de potasse qui se produit en même temps ; on ajoute à ce mélange un grand excès de bisulfure de molybdène, réduit en poudre, et on met le tout dans un creuset de Hesse, en le couvrant avec de la poudre de charbon, et on le chauffe d'abord assez doucement pour qu'il se forme du persulfure de potassium, ce qui n'exige pas la chaleur rouge. Lorsqu'on ne voit plus brûler de soufre à travers la jointure du couvercle et du creuset, on pousse la chaleur jusqu'au rouge, et l'on soutient cette chaleur tant que l'air qui s'élève du fourneau sent l'acide sulfureux. On élève ensuite la température jusqu'au rouge blanc, et l'on continue ainsi pendant trois heures. La masse refroidie est noire, poreuse et non fondue ; elle s'échauffe légèrement avec l'eau et donne une dissolution d'un rouge foncé, qui est tout à fait opaque. On l'évapore à 40 degrés dans un vase cylindrique, et l'on met sur du papier gris les cristaux d'un rouge foncé qui se forment. Lorsque le papier a absorbé l'eau mère, les cristaux, vus par réflexion, offrent un éclat métallique du plus beau vert, tout à fait semblable à celui des élytres de certains coléoptères, tels que les cantharides. Ils se présentent sous la forme de prismes à quatre ou huit pans, terminés par des sommets dièdres, dont les facettes presque triangulaires ressemblent, au premier abord, à un amas d'octaèdres. La dissolution de ces cristaux dans l'eau a une belle couleur rouge, semblable à celle d'une dissolution très concentrée de bichromate de potasse. Lorsqu'elle est saturée à chaud, elle laisse déposer, par refroidissement, de petits prismes quadrilatères à arêtes tronquées transversalement, qui sont d'un beau vert et doués de l'éclat métallique, à la lumière réfléchie, et d'un beau rouge-rubis, vus par transparence. La cassure de ce sel cristallisé est vitreuse, inégale au toucher, et réfléchit une lumière mate aussi belle que celle des faces.

Ce sel est probablement un des plus beaux que la chimie puisse produire, sous le rapport de la richesse et du jeu des couleurs. Il donne une poudre d'un beau rouge foncé, qui se tasse sous le pilon, et devient ainsi brillante et verte. Il ne contient pas d'eau de cristallisation. Au bout d'un certain temps il perd sa couleur, même en tube scellé, et donne une matière brune, plus ou moins foncée. A quoi est due cette altération ?

Lorsqu'on met la dissolution du sel non altéré dans de l'alcool, il se précipite sous forme d'une poudre d'un rouge de cinabre, et la liqueur donne des paillettes cristallines de même couleur, qui, retirées du liquide et desséchées, acquièrent une teinte verte métallique. La dissolution, mêlée d'alcool, est d'un

beau rouge, et, quand on l'évapore, elle donne, mais en petite quantité, des cristaux d'un sel parfaitement semblable à celui qui s'est précipité.

Si l'on mêle une dissolution de sulfomolybdate de potasse qui ne soit pas trop étendue, avec une quantité d'acide inférieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer ce sel, elle change de couleur et devient plus foncée, sans qu'il s'en précipite rien. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle commence par se prendre en gelée, puis elle se dessèche en une masse brillante, d'un gris noirâtre. Ce phénomène tient à la formation d'un sursulfomolybdate, que l'on obtient à l'état d'isolement en mêlant la dissolution du sulfomolybdate neutre avec de l'acide acétique jusqu'à coloration en rouge de la teinture de tournesol.

Si l'on chauffe des cristaux de sulfomolybdate de potasse dans une atmosphère privée d'oxygène, par exemple dans du gaz hydrogène, le sel devient gris, sans qu'il se fasse un sublimé ou qu'il se dégage un gaz. Si ensuite on le fait dissoudre dans l'eau, il reste du sulfure de molybdène gris, et la portion dissoute a une très belle couleur orange. Mais la décomposition n'est qu'incomplète. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne de beaux cristaux, qui sont d'un rouge-rubis, vus par transparence, et verts par réflexion; ils consistent en sulfomolybdate neutre, autour duquel se forme une efflorescence saline jaune qui ne tarde pas à devenir blanche (Berzélius).

COMPOSÉ DE SULFOMOLYBDATE ET DE NITRATE DE POTASSE

Si l'on mêle ensemble des dissolutions de parties égales de nitrate et de sulfomolybdate de potasse, et qu'on les abandonne à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux verts et doués de l'éclat métallique, qui ressemblent beaucoup au sulfomolybdate. C'est un sel double, composé des deux sels employés pour le produire, et qui lorsqu'on le chauffe brûle comme la poudre à canon (Berzélius).

SULFOMOLYBDATE DE SOUDE (NaS,MoS^3)

On l'obtient en traitant par l'hydrogène sulfuré le molybdate de soude neutre cristallisé; la liqueur évaporée donne, mais seulement après être arrivée à un grand degré de concentration, de petits cristaux grenus d'un rouge foncé, dans lesquels se convertit la masse entière. Il est très difficile à obtenir à l'état de beaux cristaux.

Berzélius n'a pu l'obtenir par le procédé qui a servi à préparer le sulfomolybdate de potasse (Berzélius).

SULFOMOLYBDATE D'AMMONIAQUE (AzH^4S,MoS^3)

Ce sel s'obtient en traitant le molybdate neutre d'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré ou en dissolvant l'acide molybdique dans le sulfhydrate d'ammoniaque et faisant bouillir la liqueur, ou encore en dissolvant le trisulfure de molybdène

dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Berzélius ne semble pas avoir obtenu ce sel à l'état de beaux cristaux. H. Debray a obtenu ce corps à l'état de magnifiques cristaux rouges par transparence, verts par réflexion comme le sel de potasse en abandonnant à elle-même la dissolution chaude obtenue dans le traitement du molybdate naturel de plomb par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sel ne se conserve pas plus que le sel de potasse, même en tubes scellés.

TRISULFOMOLYBDATE DE BARYTE ($BaS,3MoS^3$)

Berzélius l'obtient en faisant bouillir le sulfure de baryum avec un excès de trisulfure de molybdène. En filtrant la dissolution bouillante et la recevant dans un vase préalablement chauffé, elle donne, par le refroidissement, une foule de petits cristaux brillants, d'un jaune orangé; les eaux mères renferment du sulfomolybdate neutre, qui ne cristallise pas.

Berzélius signale l'existence de toute la série des sulfomolybdates obtenue d'une façon analogue à celle qui permet d'obtenir le sel de baryte ou même par double décomposition; les uns sont cristallisés, les autres amorphes; leurs propriétés sont peu connues et leurs réactions paraissent peu intéressantes.

HYPERSULFOMOLYBDATES

Ces sels contiennent, d'après Berzélius, un degré de sulfuration du molybdène correspondant au tétrasulfure et qui n'a pas d'analogue parmi les composés oxygénés. Tous ces sels sont d'une couleur rousse ou rouge, pulvérulents et rarement cristallisés. Ils sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux à base alcaline, qui ne se dissolvent presque pas dans l'eau froide, mais qui sont dissous par l'eau bouillante et qui se déposent par le refroidissement de la liqueur. Les dissolutions sont d'un rouge foncé. Les acides décomposent ces sels, en dégageant du gaz sulfhydrique, et mettant en liberté du tétrasulfure de molybdène, qui se précipite sous forme de flocons d'un beau rouge foncé. On ne connaît pas plusieurs degrés de saturation du persulfure de molybdène avec les bases.

Parmi ces sels, qui se produisent dans les conditions où peuvent prendre naissance des oxysulfures, et qui sont peut-être des composés plus compliqués que ne le pensait Berzélius, nous ne parlerons que du sel de potasse dont la préparation mettra bien en évidence la possibilité de cette hypothèse, émise par H. Debray.

PERSULFOMOLYBDATE DE POTASSE

Ce sel a été obtenu à l'état cristallisé dans une seule expérience. Une dissolution un peu étendue de molybdate de potasse contenant beaucoup de bimo-

lybdate avait été décomposée par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur avait été concentrée par distillation. Quand l'ébullition fut entravée par la trop grande quantité de précipité produit, on laissa refroidir la liqueur; des grains cristallins pesants et d'un-rouge rubis parurent alors dans le précipité. Ces grains très petits, examinés au microscope, firent voir qu'ils étaient formés de paillettes rectangulaires, transparentes, d'un rouge-rubis. A la température ordinaire, ils étaient totalement insolubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique et la potasse; mais avec le secours de l'ébullition ils se dissolvaient dans l'eau, et produisent ainsi une liqueur rouge, qui, traitée par l'acide chlorhydrique, donnait un précipité de tétrasulfure. Au rouge naissant ils donnent, en décrépitant un peu, de l'eau, de légères traces de soufre et d'hydrogène sulfuré; après quoi ils deviennent d'un gris brillant. L'eau en extrait du tétrasulfure de potassium, qui est précipité en blanc par l'acide chlorhydrique. La partie non dissoute est du bisulfure de molybdène, qui est cristallisé.

Lorsqu'on étend d'eau une dissolution de sulfomolybdate de potasse avec un excès de trisulfure de molybdène, et qu'on l'expose alors à la température de 60 à 80 degrés, la liqueur, qui est d'un brun foncé, est troublée par une matière pulvérulente, qui tombe au fond du vase. Cette matière est identique à la précédente. Reçue sur un filtre et séchée, elle offre une masse cohérente, fauve, qui consiste en une agglomération de petits points cristallins à éclat soyeux. Ce sel est dissous avec une grande difficulté par l'eau froide, mais est soluble à 80 degrés; la dissolution ainsi obtenue ne donne pas de précipité par le refroidissement, mais évaporée elle donne une masse amorphe, que l'eau froide ne redissout plus.

Berzélius décrit encore toute la série des autres hyposulfomolybdates. Nous renverrons à son traité pour l'étude de ces corps.

CHLORURES DE MOLYBDÈNE

PROTOCHLORURE ANHYDRE ($MoCl$ ou Mo^3Cl^3)

Ce composé obtenu mais non étudié par Svanberg et Struve, a été reconnu pour la première fois par Blomstrand (*Journ. prak. Chem.*, t. LXXVII, p. 96).

Pour le préparer, Blomstrand fait passer sur le sesquichlorure chauffé à haute température un courant d'acide carbonique; il y a formation de bichlorure volatil et le protochlorure reste dans la nacelle qui a servi à l'opération:

$$Mo^2Cl^3 = MoCl + MoCl^2.$$

Il faut avoir soin, dans cette préparation, d'employer du sesquichlorure bien pur et d'empêcher l'excès de l'air ou de l'humidité. — Liechti et Kempe (*Ann. Pharm.*, t. CLXX, p. 351), pour préparer ce corps, ont trouvé intérêt à partager leurs produits dans plusieurs nacelles, sur lesquelles ils font passer un courant lent d'acide carbonique; la première nacelle renferme toujours, à la fin

de l'opération, un produit impur, qu'ils parviennent cependant à purifier en le lavant à une température pas trop élevée avec une faible quantité d'acide azotique étendu.

Ce corps se produit encore : 1° en même temps que le sesquichlorure, quand on fait chauffer à plusieurs reprises du molybdène avec du bichlorure de mercure; 2° quand on fait passer un courant d'acide carbonique mélangé de très peu de chlore sur le molybdène; 3° dans la préparation du composé Mo^2Cl^5.

Le protochlorure de molybdène est amorphe, jaunâtre, inaltérable à l'air et difficile à volatiliser. Chauffé à l'air, il donne des fumées blanches, se transforme en oxyde noir, puis en acide molybdique. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent et le laissent déposer, par évaporation, sous forme d'une masse amorphe. Les hydracides, l'acide sulfurique concentré le dissolvent également. L'ammoniaque à chaud le dissout un peu, puis le transforme en une poudre riche en azote. La potasse et la soude concentrée le décomposent à l'ébullition et en isolent l'hydrate de protoxyde de molybdène. Les dissolutions étendues de ces alcalis donnent avec lui une liqueur jaunâtre, qui, abandonnée à l'air, laisse déposer un hydrate d'oxychlorure de molybdène par suite de l'absorption de l'acide carbonique de l'air; un courant d'acide carbonique ou l'addition d'acide acétique déterminent dans ces liqueurs un précipité amorphe du même corps.

Analyse.	Calculé.	Blomstrand.	Liechti et Kempe.		
Mo.............	57,48	»	57,38	57,31	57,43
Cl.............	42,52	40,12	42,42	42,46	42,21

Hydrates de protochlorure de molybdène. — Le protochlorure forme avec l'eau trois hydrates :

$$MoCl,HO,$$
$$MoCl,2HO,$$
$$MoCl,3HO.$$

Les deux premiers ont été obtenus par Blomstrand, le troisième par Liechti et Kempe, au moyen des dissolutions du protochlorure dans les hydracides.

SESQUICHLORURE DE MOLYBDÈNE (Mo^2Cl^3)

Ce corps a été décrit par Berzélius comme protochlorure. C'est Blomstrand qui a établi sa véritable composition.

Sesquichlorure anhydre. — Berzélius l'a obtenu en faisant passer un courant du composé Mo^2Cl^5 sur du molybdène en poudre chauffé au rouge. Il se produit une masse agglomérée, qui paraît d'un rouge foncé après le refroidissement. Le corps ainsi obtenu n'est pas pur, d'après Blomstrand. Ce chimiste fait chauffer le même composé Mo^3Cl^5, bien exempt d'oxychlorures, dans un courant d'acide

carbonique ne contenant pas d'air; il se produit des vapeurs abondantes qu'entraîne le courant gazeux, et qui se déposent sous forme d'amas cristallins dans les parties froides du tube. Liechti et Kempe, par une méthode analogue, mais en opérant en quelque sorte par distillations fractionnées, arrivent à avoir un composé bien pur; de plus, ils ne chauffent pas à une température supérieure à 250 degrés. Ce corps, en effet, se décompose assez facilement au rouge en protochlorure et en bichlorure.

Le sesquichlorure est inaltérable à l'air à la température ordinaire; chauffé à l'air, il donne d'abord des fumées blanches, puis des fumées brunes, et enfin des vapeurs d'un beau bleu foncé, et il reste un résidu de protochlorure impur. L'eau froide ne le dissout pas; à l'ébullition, l'eau le décompose et se colore en brun; le carbonate de soude précipite alors de la dissolution, de l'hydrate de sesquioxyde. Les alcalis le décomposent avec production de sesquioxyde, l'ammoniaque à froid n'agit sur lui qu'à la longue; à chaud, elle le décompose rapidement avec formation d'une poudre brune contenant de l'azote. L'acide chlorhydrique ne le dissout pas, même à l'ébullition; l'acide azotique l'attaque rapidement, surtout à chaud.

Analyse.	Calculé.	Blomstrand.	Liechti et Kempe.
Mo...........	47,41	»	47,37
Cl..	52,49	51,98	52,78

Hydrate. — On dissout, d'après Berzélius et Blomstrand, l'hydrate de sesquioxyde dans l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une dissolution d'un brun foncé qui, évaporée, donne une masse amorphe soluble à nouveau en grande partie dans l'eau; une dessiccation plus complète dans le vide laisse une poudre noire d'oxychlorure insoluble dans l'eau.

BICHLORURE DE MOLYBDÈNE ($MoCl^2$)

Anhydre. — Il s'obtient dans la décomposition, par la chaleur, du sesquichlorure; ce dernier corps, chauffé dans un courant d'acide carbonique, se dédouble en protochlorure et bichlorure. Le bichlorure est entraîné par le courant gazeux sous forme de vapeurs jaunes, qui se condensent, en partie dans le tube dans lequel on fait l'opération, en partie dans l'allonge dont on a muni ce tube, sous forme d'une poudre cristallisée d'une façon confuse. Au contact de l'air, il s'altère facilement; il ne se conserve même pas en présence de l'acide carbonique pur et sec; chauffé dans ce gaz, il se dédouble probablement d'après l'équation suivante :

$$4\,MoCl^2 = Mo^2Cl^5 + Mo^2Cl^3.$$

Le sesquichlorure à son tour donne :

$$Mo^2Cl^3 = MoCl^2 + MoCl.$$

Chauffé dans des tubes ouverts, il donne naissance, par suite de l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau, à des oxychlorures tels que MoO^3HCl et MoO^2Cl, pendant qu'il se dégage du chlore et de l'acide chlorhydrique. Au contact d'une petite quantité d'eau, il produit le bruit d'un fer rouge et se dissout faiblement.

Analyse.	Calculé.	Trouvé d'après Liechti et Kempe.	
Mo	40,33	40,40	»
Cl	59,67	59,62	59,85

Hydrate. — Berzélius prépare l'hydrate de bichlorure en dissolvant l'hydrate de bioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique ; il obtient ainsi une liqueur qui, évaporée, abandonne une matière amorphe, facilement oxydable à l'air et facilement soluble dans l'eau.

CHLORURE ORDINAIRE DE MOLYBDÈNE (Mo^2Cl^5)

Ce composé, le plus facile à obtenir des composés chlorés du molybdène, et peut-être le seul qui ait été obtenu à l'état de pureté, avait été regardé par Berzélius et Blomstrand, comme le bichlorure. C'est à H. Debray qu'on doit de connaître sa véritable composition.

Berzélius et Debray le préparent en faisant passer un courant de chlore pur et sec sur du molybdène bien exempt d'oxydes. Il se produit, à une température élevée, un véritable phénomène d'incandescence, et il distille une vapeur rouge foncé, qui bientôt se condense dans les parties froides du tube sous forme de paillettes cristallines. — Liechti et Kempe opèrent d'une façon analogue ; ils commencent par faire passer sur du molybdène impur un courant d'acide chlorhydrique qui le débarrasse de tous les oxydes, laissent refroidir leur tube qu'ils remplissent de chlore, puis élèvent de nouveau la température ; le produit qui distille est recueilli dans une série d'ampoules qui sont aussitôt scellées à la lampe. — Blomstrand s'est servi de sulfure de molybdène ou d'un mélange de bioxyde et de charbon. Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux brillants semblables à l'iode ; il fond à 194 degrés, et, par le refroidissement du liquide, il donne une masse cristalline confuse ; il bout à 268 degrés et donne des vapeurs rouge foncé. Sa densité de vapeur, prise par H. Debray à la température d'ébullition du mercure, a été trouvée égale à 9,53 et 9,40, nombres peu éloignés de 9,47, qui représente la densité théorique du chlorure Mo^2Cl^5 correspondant à quatre volumes de vapeur. Il se sublime sans décomposition dans le chlore et l'acide carbonique. Conservé dans des vases contenant de l'air, il se transforme en oxychlorure (MoO^2Cl) ; le même phénomène se passe quand on le chauffe à l'air. A l'air humide, il répand des fumées, devient verdâtre, et se transforme à la longue en une liqueur diversement colorée suivant la durée de l'action de la vapeur d'eau. — Il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur ; il peut même amener l'eau à l'ébullition sans qu'il se produise de dégagement gazeux. La dissolution ainsi obtenue, traitée

par l'ammoniaque, abandonne un précipité d'hydrate de bioxyde, mais retient de l'acide molybdique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
		Blomstrand.	Debray.	Liechli et Kempe.
Mo	35,1	»	35,1	35,15
Cl	64,9	60,72	»	64,82

OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE

Il semble exister un certain nombre d'oxychlorures; ils ont été étudiés surtout par H. Rose, par H. Debray et par Blomstrand.

1° MoO^2Cl. — Ce composé avait été regardé avant H. Rose comme le sesquichlorure. Pour le préparer, on fait passer un courant de chlore sur du bioxyde de molybdène chauffé ; l'oxychlorure distille et se condense. Un moyen plus sûr et plus facile de l'obtenir, indiqué par H. Rose, consiste à chauffer dans une cornue de l'acide molybdique avec de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfurique ; à ce moment, on mélange la matière avec du sel marin et l'oxychlorure se sublime par élévation de température. — L'oxychlorure ainsi obtenu est cristallisé d'une façon confuse ; il est volatil sans fusion et soluble dans l'eau.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
		H. Rose.	Svanberg et Struve.	Blomstrand.
Mo	48,24	48,22	»	48,00
O	16,08	»	»	»
Cl	35,68	35,30	34,62	35,39

2° Mo^3OCl^2. — Cet oxychlorure, découvert par Blomstrand, forme deux hydrates avec l'eau. Le premier, Mo^3OCl^23HO, s'obtient en traitant par l'acide acétique le protochlorure de molybdène dissous dans les alcalis. — Il est amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans les acides avec lesquels il forme des sels. Le deuxième, $Mo^3OCl^2\,9HO$, s'obtient, à l'état cristallisé, par l'action lente de l'acide carbonique de l'air sur la dissolution du protochlorure de molybdène dans les alcalis, ou par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur la même dissolution.

Cet oxyde forme, avec les hydracides, différents sels, parmi lesquels nous terons les suivants :

$Mo^3OCl^2,HI,2HO$. $Mo^3OCl^2,HI,5HO$.
$Mo^3OCl^2,HBr,2HO$. $MoOCl^2,HCl,5HO$.
$Mo^3OCl^2,HCl,2HO$.

3° MoO^3HCl. — Ce composé, découvert et étudié par H. Debray, s'obtient par

l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide molybdique ou sur un composé oxygéné quelconque de molybdène, vers 200 degrés. Il est blanc, cristallisé, en longues aiguilles, très volatil et très soluble dans l'eau. La chaleur le décompose en acide molybdique et en acide chlorhydrique ; sa dissolution évaporée laisse un dépôt d'acide molybdique amorphe.

Blomstrand décrit encore un certain nombre d'autres oxychlorures, parmi lesquels nous citerons les composés suivants :

$2\,Mo^3Cl^8,Mo^3O^8$ ou $Mo^9O^8Cl^8$,
$Mo^2O^3Cl^3$,
$Mo^4O^6Cl^5$.

Mais l'existence réelle de ces composés demande à être revérifiée.

IODURES DE MOLYBDÈNE

L'iode n'agit pas sur le molybdène ; on ne connaît que les composés obtenus en dissolvant le sesquioxyde et le bioxyde de molybdène dans l'acide iodhydrique. Ils sont signalés par Berzélius, mais ont été peu étudiés.

BROMURES DE MOLYBDÈNE

PROTOBROMURE ($MoBr$ ou Mo^3Br^2,Br)

Ce composé se produit dans la calcination du sesquibromure que la chaleur décompose en protobromure et en brome. Blomstrand l'a préparé aussi en chauffant fortement du molybdène dans de la vapeur de brome ; le protobromure non volatil se trouve mélangé à du molybdène métallique ; on sépare les deux corps par lévigation. Atterberg l'a obtenu en faisant passer sur du molybdène métallique un courant d'acide carbonique mélangé de vapeurs de brome et triant à la pince le produit formé. Le protobromure de molybdène est insoluble dans l'eau et les acides ; les alcalis concentrés le décomposent en protoxyde hydraté ; étendus et bouillants, ils le dissolvent avec formation de l'hydrate d'oxybromure de molybdène et de bromure alcalin. On a :

$$Mo^3Br^2,Br + RO,HO = Mo^3Br^2O,HO + RBr.$$

Analyse.	Calculé.	Blomstrand.	Atterberg.
Mo.............	37,5	37,43	»
Br.............	62,5	61,70	61,40

SESQUIBROMURE DE MOLYBDÈNE (Mo^2Br^3)

Ce corps s'obtient comme produit principal de l'action du brome sur du molybdène ou sur un mélange de charbon et de bioxyde de molybdène, à une température peu élevée. Il est d'un vert noirâtre et se présente le plus souvent en masses feutrées formées d'aiguilles longues et minces. Une forte chaleur le dédouble en protobromure et en brome. L'eau ne le dissout et ne le mouille même pas. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas. Les alcalis étendus l'attaquent lentement à froid; à l'ébullition, ils le décomposent en donnant du sesquioxyde de molybdène hydraté.

Analyse.	Calculé.	Blomstrand.	
Mo	28,57	»	»
Br	71,43	72,26	71,14

BIBROMURE DE MOLYBDÈNE ($MoBr^2$)

Ce corps se produit en petite quantité, par la décomposition du sesquibromure. Il se forme, en effet, par l'action du brome sur le molybdène métallique, indépendamment du sesquibromure et du monobromure et se présente sous forme d'aiguilles noires, brillantes, décomposables par la chaleur. Les cristaux ainsi obtenus sont déliquescents et donnent avec l'eau une solution d'un jaune brun, d'où les alcalis précipitent de l'hydrate de bioxyde de molybdène. On n'obtient jamais qu'une petite quantité de ce corps, la température à laquelle il se forme étant très voisine de celle à laquelle il se décompose (Blomstrand).

OXYBROMURE DE MOLYBDÈNE (MoO^2Br)

C'est l'analogue de l'oxychlorure trouvé par H. Rose; on l'obtient par l'action du brome sur le bioxyde de molybdène chauffé. On peut aussi le préparer en fondant de l'acide molybdique avec de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, pulvérisant la masse après son refroidissement et chauffant avec du bromure de potassium la poudre obtenue. Il se présente sous forme de cristaux tabulaires ou lamelles d'un beau rouge orangé et d'un éclat gras particulier, déliquescents et donnant une solution incolore avec l'eau.

HYDRATE D'OXYBROMURE DE MOLYBDÈNE (Mo^3OBr^2,HO)

Ce composé, découvert par Blomstrand, forme, avec l'eau, d ux autres hydrates :

$$Mo^3OBr^2,3\,HO,$$
$$Mo^3OBr^2,9\,HO.$$

Le composé à neuf équivalents d'eau s'obtient en dissolvant le protobromure dans les alcalis et abandonnant la dissolution à l'air; l'acide carbonique de l'air détermine la formation de petits cristaux jaune d'or très brillants. L'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur la dissolution précédente bouillante donne naissance à des cristaux rhomboédriques, presque cubiques, plus gros. Ce corps perd facilement de l'eau à l'air et donne naissance à l'oxyde à trois équivalents d'eau qui se présente sous forme d'une matière rouge de minium, qui lui-même laisse dans le vide sec le composé Mo^3OBr^2,HO.

Cet oxyde forme avec les acides différents sels, en général amorphes, étudiés et analysés par Atterberg (*Nagra Bidrag till kaw. on Molyb.*, 1872; *Bull. Soc. ch.*, t. XVIII, p. 21). Voici la formule des principaux de ces sels :

$Mo^3Br^2Fl,2HO$..........	Fluorure.
$Mo^3Br^2Cl,3HO$..........	Chlorure.
$Mo^3Br^2Br,3HO$..........	Bromure.
$Mo^3Br^2O,SO^3,3HO$.......	Sulfate.
$Mo^3Br^2O,CrO^3,2HO$.......	Chromate.
$Mo^3BrO^3,MoO^3,2HO$......	Molybdate.
$Mo^3Br^2O,C^2O^3,4HO$.......	Oxalate.
$Mo^3Br^2O,2PhO^5,2HO$.....	Phosphate.

FLUORURES DE MOLYBDÈNE

On ne connaît pas de fluorure ou d'oxyfluorure anhydre de molybdène. On sait seulement que les oxydes de molybdène et l'acide molybdique se dissolvent dans l'acide fluorhydrique pour donner différentes combinaisons plus ou moins bien étudiées.

Gladstone (*Chem. News.*, t. II, p. 99; *Jah. Ber.*, 1860, p. 160), en traitant le chlorure vert de molybdène par l'acide fluorhydrique, a obtenu une riche coloration pourpre qui a rapidement disparu; il s'est formé un précipité blanc insoluble dans un excès d'acide fluorhydrique, mais qui en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique a régénéré la coloration verte primitive. Ce précipité est insoluble dans l'eau, il est cristallin et ne renferme pas d'eau de cristallisation. Bouilli au sein de l'eau, il se décompose en cédant à l'eau du chlore et du molybdène et laisse un résidu blanc. Chauffé dans un tube, il fond au rouge, se colore en jaune et donne un sublimé blanc. Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent facilement; l'acide sulfurique l'attaque lentement à froid et il se dégage un gaz rappelant l'odeur du chlorure de soufre. Si l'on élève la température, il y a production d'acides chlorhydrique et fluorhydrique. L'ammoniaque ne l'attaque pas; la potasse le dissout, et l'on peut, au moyen de l'acide chlorhydrique, précipiter à nouveau le corps lui-même, ou du moins une poudre blanche.

Ce corps singulier et intéressant reste à être étudié plus complètement.

SÉLÉNIURE DE MOLYBDÈNE ($Mo\,Se^3$)

Lorsqu'on sature d'hydrogène sélénié une dissolution de molybdate, elle se colore en brun foncé. Les acides en précipitent un séléniure brun, cependant toujours mêlé à un composé gris bleuâtre (Uelsmann, *Ann. Pharm.*, t. CXVI, p. 125).

AZOTURE DE MOLYBDÈNE (Mo^3Az ou, peut-être, $Mo^{10}Az^3$)

Quand on fait chauffer du chlorure de molybdène dans un courant de gaz ammoniac, on obtient par une élévation continue de la température le composé Mo^3Az, puis Mo^5Az^2; ces composés sont détruits à la température du rouge. L'azoture de molybdène est gris noirâtre (Uhrlaub, *Verbind. einiger Met. mit Stickstoff*. Göttingen, 1859, p. 10). D'après Woehler (*Ann. der Pharm.*, t. CVIII, p. 258), il se forme par l'action des chlorures de molybdène sur le chlorhydrate d'ammoniaque un composé noir d'aspect semi-métallique contenant de l'hydrogène et de l'azote : la potasse en fusion fait dégager de ce corps de l'ammoniaque ; il brûle à l'air avec formation d'acide molybdique.

Uhrlaub a aussi décrit les combinaisons suivantes :

$$Mo^5Az^5H^2 \quad \text{et} \quad Mo^9Az^5H^2,$$

obtenues par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de molybdène par l'action du chlore sec et exempt d'oxygène sur le molybdène.

PHOSPHURE DE MOLYBDÈNE

Ce corps a été obtenu la première fois par Pelletier, qui n'en fit pas une étude bien approfondie. Woehler et Rautenburg (*Ann. Pharm.*, t. CIX, p. 374) ont préparé un phosphure Mo^2Ph en chauffant fortement dans un creuset de charbon un mélange d'acide molybdique et d'acide phosphorique contenant un peu de chaux. Ils ont obtenu ainsi une masse métallique grise, dont les cavités étaient tapissées de petits cristaux ; on purifie cette matière en la lavant d'abord avec de l'acide chlorhydrique et puis avec une dissolution de soude.

Cette matière est difficilement fusible ; elle a une densité égale à 6,17; elle est conductrice de l'électricité ; elle s'oxyde à l'air sans flamme ; elle est transformée par l'acide azotique en acide phosphorique et en acide molybdique ; le salpêtre fondu la brûle avec flamme. Chauffée dans le chlore, elle se transforme en chlorure de molybdène et en chlorure de phosphore avec dégagement de lumière.

BIBLIOGRAPHIE

SCHEELE. — *Opusc.*, I, 100.
HJELM. — *Crell. Ann.*, 1790, I, 39; 1791, I, 179, 248, 266, 355 et 429; II, 59; 1792, I, 260; II, 358; 1794; I, 238.
BUCHOLZ. — *Sher. J.*, IX, 485; *A. Gehl.*, IV, 598.
BERZELIUS. — *Traité de chimie. Schw.*, XXII, 51; *Ann. de phys. et de chim.*, XVII, 5.
REGNAULT. — *Ann. de phys. et de chim.* (2), LXII, 366 et 385; LXVII, 218; LXXIII, 49.
H. ROSE. — *Ann. Pogg.*
WOEHLER. — *Mineralanalyse.* Gœttingen, 1861, 167 et 170; édition française par Troost et Grandeau, 230; *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 256; CI, 275 et 576; CX, 275.
VERDET. — *Ann. de phys. et de chim.* (3), LII, 160.
RAMMELSBERG. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXI, 411; XCI, 174; *Ann. Chem. und Pharm.*, CXXVIII, 172; *Deut. Chem. Gessel.*, X, 1776; *Ann. Pogg.*, CXXVIII, 127 et 298; *Bull. Soc. chim.*, XI, 380; XXX, 241, etc.
SVANBERG et STRUVE. — *K Sv. Vet. Akad. Handlinger*, 1848, 1; *Jahr. Ber.*, 1847 et 1848, 408; *Journ. für prakt. Chem.*, LIX, 1257; *Annuaire de Millon et Reiset*, 1849, 153.
DUMAS. — *Ann. de phys. et de chim.* (3), LV, 142.
SONNENSCHEIN. — *Journ. für prakt. Chem.*, LVI, 302; *Ann. der Phys. und Pharm.*, CIV, 45; *Ann. de phys. et de chim.* (3), XXXVII, 58; L, 491; LIII, 241.
BERLIN. — *Journ. für prakt. Chem.*, XLIX, 444.
MARIGNAC. — *Forme crist. et analyse du molybdate neutre et bimolybdate d'ammoniaque.* Mémoire de la Société de phys. et d'hist. nat. de Genève.
ZENKER. — *Journ. für prakt. Chem.*, LVIII, 257 et 486.
MALY. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXVIII, 326; *Bull. Soc. de chim.*, 1860, 112.
GENTELE — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXI, 441; *Bull. Soc. de chim.*, 1861, 294.
SCHULTZE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVI. 49. *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 403.
STRUVE. — *Jahr. Ber.*, 1854, 346.
BLOMSTRAND. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXI, 449; LXXVII. 88; LXXXII, 443.
DEBRAY. — *Comptes rendus*, XLVI, 1095; LXVI, 302 et 732; LXVIII, 1049; *Bull. Soc. chim.*, V, 404.
DELAFONTAINE. — *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, XXIII, 5; XXX, 232; *Bull. Soc. de chim.*, IV, 237.
ULLIK. — *Ann. der Pharm.*, CXLIV, 204 et 320; *Jahr. Ber.*, 1867, 227; 1870, 305; *Bull. de la Soc. de chim.*, XI, 236.
LIECHTI et KEMPE. — *Ann. der Pharm.*, CLXX, 344; *Jahr. Ber.*, 1873, 284.
THALEN. — *Ann. de phys. et de chim.* (4), XVIII, 262.
PARMENTIER. — *Ann. scient. de l'Ecole normale* (2), XI, 187; *Comptes rendus*, XCII, 1234 XCIV, 213 et 1713; XCV, 839.

VANADIUM

Par F. PARMENTIER

Éq. = 51,3. Poids atomique = 51,3.

HISTORIQUE

En 1801, Del Rio, professeur de minéralogie à Mexico, crut reconnaître, dans le plomb brun de Zimapan, l'existence d'un métal nouveau, voisin mais cependant distinct du chrome et de l'uranium ; il lui donna le nom d'*Erythronium*, à cause de la belle couleur rouge que prenaient ses sels sous l'influence du feu et des acides (Lettre de Alex. de Humboldt, à l'Institut, datée de Mexico, 21 juin 1803, in *Gilberts' Annalen*, t. XVIII, p. 122). Un peu plus tard il revenait sur son opinion et décrivait le plomb brun de Zimapan comme un chromate basique de plomb contenant 80,72 d'oxyde de plomb et 14,80 d'acide chromique. (*Annales de Ciencias naturales de Madrid*, 1804). En 1805, Collet Descotils, en analysant le même minerai de plomb, émettait la même opinion (*Annales de chimie*, t. LIII, p. 268). La plupart des auteurs affirment que c'est l'opinion de Collet Descotils qui à fait revenir Del Rio sur sa première idée. Mais c'est là un point douteux aujourd'hui.

Selfström, en 1830, trouva un nouveau métal dans un fer suédois, remarquable par sa grande ductilité et extrait de la mine de fer de Taberg, non loin de Jönköping, en Smaland. Il lui donna le nom de ***vanadium***, dérivé de ***Vanadis***, divinité scandinave. — Voici dans quelles circonstances fut faite cette découverte : Selfström avait essayé, sur le fer très ductile de Taberg, le procédé qu'avait indiqué Rinmann pour reconnaître les fers cassants, procédé qui consiste à traiter les fers par l'acide chlorhydrique et à constater qu'ils laissent un résidu noir. Selfström fut fort étonné de trouver que les échantillons qu'il traitait par l'acide chlorhydrique laissent, après leur attaque par l'acide chlorhydrique, un résidu noir, malgré leur grande ductilité. En examinant de plus près ce résidu il y trouva un élément, qui par l'ensemble de ses propriétés se rapproche du chrome et de l'urane. Ses observations furent confirmés par Berzélius, qui continua l'étude de ce corps, mais ne parvint pas à isoler le métal lui-même. — C'est Roscoe qui, le premier, a isolé le vanadium à peu près pur et qui a fait voir que ce que Berzélius considérait comme le métal est un oxyde, VO^2, qu'il a appelé vanadyle. Cet oxyde se comporte, ainsi que l'uranyle, comme un véritable radical, et il se retrouve dans la plupart des combinaisons du vanadium décrites par Berzélius.

Quelque temps après la découverte de Selfström, Wœhler (*Ann. Pogg.*, t. XXI, p. 49) fit voir que le minerai examiné par Del Rio contient bien du vanadium et non du chrome.

ÉTAT NATUREL DU VANADIUM

Le vanadium est très répandu dans la nature, mais en général il se trouve associé en petites quantités avec les autres métaux. Un petit nombre de minéraux, et en général assez rares, en contiennent des quantités notables. Presque tout le vanadium qui a servi aux recherches ou qui est employé dans l'industrie a été retiré de résidus provenant du traitement d'immenses quantités de matériaux, résidus dans lesquels il s'est accumulé par une suite d'opérations qui l'ont entraîné en quantités assez grandes.

Les principaux minerais qui contiennent des quantités notables de vanadium sont :

La *vanadine*, minéral très rare, composé d'acide vanadique et qu'on trouve en enduit jaune terreux, sur du cuivre natif, au lac Supérieur (Teschemacher, *Jahr. Ber.*, 1851, p. 764) ;

La *calcovanadite*, vanadate de chaux de composition douteuse ;

La *vanadiolite*, vanadate de chaux contenant de la silice avec de petites quantités d'alumine, de fer et de magnésie, probablement à l'état de mélange.

La *vanadinite*, ou *plomb vanadiaté*, qui est un chlorovanadate de plomb, dont la formule est :

$$3(3PbO,VO^5) + PbCl.$$

Les cristaux de vanadinite se présentent sous la forme d'un prisme hexagonal. Cette substance est isomorphe avec la pyromorphite. On la trouve à Zimapan, au Mexique ; en Carinthie, en Écosse, etc. ;

La *descloizite*, vanadate de plomb sans chlore, plus riche en acide vanadique que la vanadinite. Ce minerai est assez rare ; il se présente en cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal droit ;

La *déchenite*, vanadate de plomb zincifère, en masses mamelonnées rouges ou jaune-rougeâtre ;

L'*aréoxène* et l'*eusynchite*, qui ont une composition analogue à celle de la déchenite ;

La *chiléite*, qui est un vanadate de plomb cuprifère trouvé au Chili ;

La *pucherite*, trouvée à la mine Pucher, à Schneeberg, en Saxe. C'est un vanadate de bismuth contenant, d'après Frenzel :

VO^5	27,31
Bi^2O^3	73,39

Les cristaux de ce minerai appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Ils sont d'un brun-rouge, à poussière jaune ;

La *volborthite*, trouvée dans l'Oural. C'est un vanadate de cuivre hydraté, en petites lamelles hexagonales vertes ou jaunâtres;

La *calcovolborthite*, vanadate de cuivre et de chaux hydraté.

Outre ces minerais riches en acide vanadique, une foule de roches contiennent des quantités plus ou moins notables de vanadium. Parmi ces roches les minerais de fer semblent en contenir d'assez grandes quantités. C'est d'elles ou plutôt des résidus de leur traitement métallurgique que Selfström, Norblad, Bœtger, Witz et Osmond, etc., ont retiré du vanadium. Ce sont les chimistes français qui ont mis surtout en évidence, par leurs analyses précises, la diffusion très grande de l'acide vanadique dans l'écorce terrestre. Ainsi H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, t. XLIX, p. 210) a retrouvé ce corps dans un grand nombre de roches comme la beauxite, le rutile, etc. Beauvallet en a extrait des argiles de Gentilly (*Comptes rendus*, t. XLIX, p. 301); Terreil (*Comptes rendus*, t. LI, p. 94, etc.) l'a trouvé dans les argiles de Forges-les-Eaux, de Dreux, etc. On peut dire, en résumé, que, dans la plupart des matières naturelles dont l'analyse a été faite avec soin ou en vue de la recherche du vanadium, on a retrouvé ce corps en quantités plus ou moins appréciables. Schæm et Rammelsberg (*Jahr. Ber.*, 1864, p. 185) et Baumgarten ont constaté sa présence dans les soudes du commerce.

Nous indiquerons, à propos de l'extraction de l'acide vanadique, les principales méthodes qui ont servi à retirer le vanadium des matières qui le renferment en quantités notables.

VANADIUM MÉTALLIQUE

Le vanadium métallique a été préparé, pour la première fois, par Roscoe; toutes les méthodes indiquées jusqu'à lui, pour obtenir ce métal, n'avaient fourni que des oxydes ou des azotures de vanadium. Roscoe même, à vrai dire, malgré toute espèce de précautions, n'est jamais arrivé à avoir le vanadium exempt d'oxydes.

Berzélius (*Ann. Pogg.*, t. XX, p. 1) a obtenu une matière brillante ayant l'aspect d'un métal en chauffant le trioxychlorure de vanadium (VO^2Cl^3) placé dans une ampoule, au sein d'une atmosphère de gaz ammoniac. La matière ainsi préparée est le protoazoture de vanadium et non le métal. Il avait aussi essayé de préparer le vanadium, en faisant chauffer l'acide vanadique avec du potassium ; il se produisait dans cette opération, après lavage à l'eau, une poudre noire qui était un mélange, plus ou moins complexe, d'oxydes. — Schafarik (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 97) décrit comme métal la poudre cristalline, d'aspect brillant, de couleur brun-jaunâtre, obtenue en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge, un mélange de vapeurs de trioxychlorure de vanadium et d'hydrogène. Cette poudre, d'après Roscoe, n'est qu'un mélange d'oxychlorures inférieurs de vanadium.

Johnston (*N. Edin. Journ. of Sc.*, t. V, p. 166, 318) a obtenu un globule métallique en réduisant l'acide vanadique, par le charbon, à une température

élevée. Roscoe considère ce corps comme un siliciure de vanadium, siliciure qu'il a d'ailleurs reproduit par d'autres procédés.

En reprenant les travaux de ses prédécesseurs et même en variant les conditions des expériences, Roscoe n'a jamais pu obtenir le vanadium à l'état de pureté par les procédés appliqués avant lui.

D'après ses recherches antérieures, les seules méthodes qui pussent lui paraître devoir permettre d'isoler le métal devaient être :

1° La réduction d'un chlorure de vanadium, bien exempt d'oxygène, au moyen de l'hydrogène ;

2° La réduction du protoazoture de vanadium dans l'hydrogène.

La première de ces deux méthodes seule lui a donné des résultats positifs. La deuxième ne lui a pas permis d'isoler le métal. Les pertes de poids éprouvées par l'azoture ont toujours été de beaucoup inférieures à la quantité théorique.

PRÉPARATION DU VANADIUM PAR LA RÉDUCTION DU BICHLORURE DE VANADIUM DANS L'HYDROGÈNE

A première vue, le procédé de réduction des chlorures de vanadium dans l'hydrogène paraît devoir être très simple. Il est, dans la pratique, fort pénible : le vanadium est peut-être le métal dont l'extraction est la plus délicate.

Cela tient à ce que le vanadium, si stable à la température ordinaire, absorbe l'oxygène, à haute température, avec une très grande facilité, et que dès lors il faut se mettre, dans sa préparation, à l'abri de toute trace d'oxygène ou de vapeur d'eau ; il faut également avoir du chlorure de vanadium bien sec et bien exempt d'oxychlorures; enfin, et c'est là peut-être le point le plus délicat, il faut empêcher l'arrivée de l'oxygène, par diffusion, dans les appareils à réduction pendant tout le temps de l'opération, temps qui est toujours très long (de quarante à quatre-vingts heures).

En outre,, on ne saurait employer, pour la réduction des chlorures de vanadium, ni appareils métalliques, qui deviennent poreux à une température élevée, ni vases de verre ou de porcelaine, qui seraient attaqués par le vanadium. Roscoe s'est servi, pour contenir le bichlorure de vanadium qui lui a servi, de nacelles en platine, qu'il introduisait dans des tubes de porcelaine.

Après un certain nombre de tâtonnements, Roscoe a reconnu que le dispositif le meilleur à employer est le suivant (fig. 1, extraite du volume CLIX, deuxième partie, année 1869, des *Philos. Trans. of the roy. Soc. of London*).

Le dispositif employé consiste : en un appareil à production d'hydrogène A, pouvant fonctionner nuit et jour pendant une semaine, en ajoutant de l'acide dans le flacon supérieur et retirant le sulfate de zinc formé au moyen d'un tube en caoutchouc adapté à la tubulure du flacon inférieur. Le gaz produit par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc passe à travers un premier flacon laveur contenant de l'acétate de plomb, un deuxième flacon où se trouve de l'azotate d'argent, et enfin à travers trois autres flacons contenant de l'acide sulfurique préalablement porté à l'ébullition. Pour arrêter l'oxygène qui peut

se trouver mélangé à l'hydrogène, oxygène qui peut être entré par diffusion dans l'appareil ou qui a été dissous par l'acide employé, le courant gazeux est amené, à sa sortie des flacons laveurs, dans le tube CD. La première partie C de ce tube contient de la mousse de platine, qui est chauffée pendant la durée du passage de l'hydrogène; la partie postérieure B contient de l'acide phosphorique retenu par des tampons de coton. Tous les joints sont faits avec du caoutchouc fixé aux tubes au moyen de fil de cuivre et recouverts

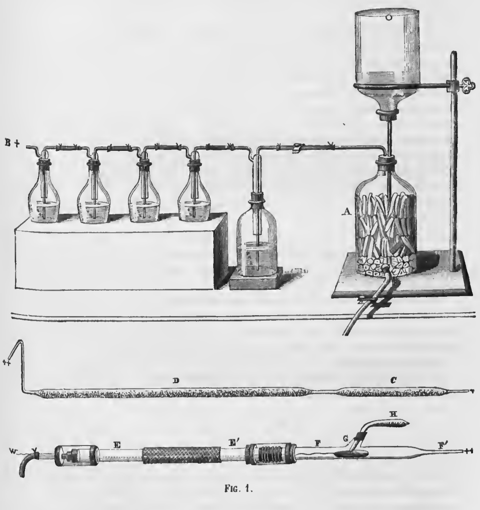


Fig. 1.

de paraffine. Un tube recourbé à angle droit relie le tube CD à la troisième partie de l'appareil.

Cette portion consiste en un tube EE′ en porcelaine placé dans un fourneau de Hofmann, et protégé, à sa partie centrale, qui est chauffée, au moyen d'un tube de tôle. Le tube de porcelaine est relié au tube adducteur de l'hydrogène, au moyen d'un tube en verre FF′. Le joint entre les deux tubes est fait

au moyen de caoutchouc soigneusement lié, et ce joint est protégé au moyen d'un cylindre de verre : l'espace libre est rempli de mercure ou de paraffine fondue : un joint semblable est fait à l'autre extrémité du tube de porcelaine.

Pour introduire le bichlorure de vanadium, qui sert dans ces expériences, dans l'appareil à réduction, sans que ce corps soit exposé à l'air, on se sert de la tubulure G. Dans cette tubulure est fixé le tube recourbé H, dans lequel a été préparé et scellé sur l'hydrogène le bichlorure de vanadium. La nacelle de platine destinée à recevoir ce corps est placée comme l'indique la figure.

On commence par faire passer de l'hydrogène pendant douze heures dans tout l'appareil pour le dessécher et le purger d'air. On retire alors le tube recourbé, on l'ouvre et on le replace rapidement dans la tubulure, de façon que les cristaux de bichlorure de vanadium soient dans la partie horizontale. Ce tube est ensuite retourné dans le bouchon, de façon que le bichlorure de vanadium tombe dans la nacelle de platine. Cette nacelle est amenée dans le tube de porcelaine au moyen d'un fil de platine dont l'extrémité passe au travers d'une petite ouverture faite dans le caoutchouc, à l'extrémité de l'appareil. Quand la nacelle est en place, on coupe le fil de platine à ras du tube de verre, et on adapte à ce tube un autre qui plonge dans de l'acide sulfurique. On lute soigneusement le bouchon de la tubulure avec de la paraffine et on fait encore passer l'hydrogène dans l'appareil pendant six heures.

On chauffe à ce moment le tube de porcelaine et on le porte à la plus haute température (rouge clair) à laquelle on puisse arriver au moyen du fourneau de Hofmann, et on maintient cette température pendant tout le temps que dure la réduction.

Des torrents d'acide chlorhydrique commencent à se produire et on continue l'opération jusqu'à ce que l'hydrogène sortant de l'appareil ne contienne plus de traces d'acide chlorhydrique. Le temps de la réduction varie de quarante à quatre-vingts heures, suivant la quantité de matière employée, quantité qui varie de 1 à 3 ou 4 grammes.

Le vanadium préparé par ce procédé se présente sous la forme d'une poudre brillante, d'une couleur blanc-grisâtre ; vue sous le microscope, elle réfléchit fortement la lumière, paraît cristalline et a l'éclat blanc de l'argent. Ce métal ne s'oxyde et ne se ternit pas à l'air à la température ordinaire ; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, et l'on peut le mouiller et le sécher plusieurs fois dans le vide sans qu'il augmente de poids. Il n'est ni volatil, ni fusible, quand on le chauffe dans l'hydrogène. Quand on jette des parcelles de ce métal dans une flamme, ou qu'on en chauffe dans un excès d'oxygène, il s'enflamme en projetant de brillantes étincelles. Chauffé dans un courant d'air il s'oxyde et donne d'abord une matière brune (VO ou VO^2), puis du trioxyde noir, du tétroxyde bleu et se convertit finalement en acide vanadique (VO^5).

Le vanadium n'est pas magnétique et il ne se concrète pas par la compression. Son poids spécifique est à 15 degrés de 5,5.

Il n'est attaqué par l'acide chlorhydrique ni à chaud ni à froid. L'acide

sulfurique concentré ou étendu est sans action sur lui à froid; à chaud, quand il est concentré, il l'attaque, le dissout et donne avec lui un liquide jaune-verdâtre. L'acide fluorhydrique le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène et formation d'une liqueur verte. L'acide nitrique l'attaque facilement; il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses et il reste une dissolution bleue. La soude caustique en dissolution n'agit pas sur lui. Les alcalis fondus le transforment en vanadates, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène.

Le métal obtenu par réduction du bichlorure de vanadium dans un courant d'hydrogène renferme toujours de l'hydrogène, dans une proportion qui peut aller jusqu'à 1,3 pour 100. On détermine la quantité d'hydrogène contenue dans le métal en brûlant ce métal dans un courant d'oxygène et recueillant l'eau formée, dans un tube desséchant. Il contient aussi une faible proportion d'oxydes.

Chauffé en présence de chlore en excès, il brûle et donne naissance au tétrachlorure de vanadium.

Il se combine également avec l'azote pur, à une température élevée et donne du protroazoture de vanadium.

Le vanadium attaque le verre et la porcelaine quand on le fait chauffer en contact de ces corps et forme un siliciure de vanadium; c'est ce corps qu'on voit se former quand on essaye de réduire des combinaisons vanadiées en présence de matières vitreuses; il forme une couche noire, qui, du reste, détermine facilement la rupture des tubes de verre. Ce composé n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique; l'acide nitrique paraît également sans action sur lui et semble seulement le ternir.

Le vanadium se combine aussi au platine. Ainsi, dans toutes les opérations de réduction, on trouvait les nacelles de platine souillées par du vanadium, et, pour les débarrasser de ce corps, il fallait les calciner à plusieurs reprises à l'air et les traiter par les dissolvants de l'acide vanadique. Quand une nacelle avait servi plusieurs fois à la réduction sans qu'on lui fît subir ce traitement, elle était devenue cassante et d'aspect foncé. Cette action du vanadium sur le platine avait déjà été constatée par Berzélius.

RÉDUCTION DES CHLORURES DE VANADIUM PAR LE SODIUM POUR LA PRÉPARATION DU VANADIUM

Roscoe a également essayé de préparer le vanadium métallique en attaquant les chlorures de vanadium par le sodium. La réduction se fait tranquillement quand on chauffe au rouge le bichlorure solide avec du sodium dans un courant d'hydrogène; quand on se sert du tétrachlorure, elle a lieu avec explosion. Le produit obtenu par cette méthode, lavé à l'eau pour le débarrasser des chlorures, se divise en deux parties : 1° une portion formée d'une poudre légère, fine, noire, attaquable par l'acide chlorhydrique, et qui est du trioxyde, reste en suspension ; 2° une poudre plus lourde, de couleur grise, insoluble dans l'acide chlorhydrique, reste au fond du vase et peut être débarrassée

du trioxyde par un certain nombre de lévigations. Cette poudre grise brillante est du vanadium métallique mélangé à plus ou moins d'oxyde. Quand on chauffe cette poudre finement pulvérisée, après dessiccation dans le vide, dans un courant d'hydrogène pur, au rouge sombre, elle prend feu spontanément; quand, après l'avoir refroidie, on la met en présence d'air ou d'oxygène, on voit une flamme lécher la surface de la matière; en même temps il se forme de l'eau. Un échantillon de cette poudre, contenant 91,5 pour 100 de vanadium métallique, a été exposé pendant plusieurs semaines à l'air sec; il a absorbé lentement de l'oxygène, et il s'est formé de l'eau par la calcination du produit dans l'oxygène. Roscoe pense que quand le composé qui contient de l'hydrogène cesse de subir l'action de l'oxygène sec, il forme un oxyde correspondant à la formule VO.

Voici le spectre fourni par le vanadium et déterminé par Rob. Thalen (*Ann. de phys. et de chim.* (4e série), t. XVII, p. 243) :

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orangé	6240,5	3
	6134,4	4
	6119,0	1
	6109,5	4
	6089,0	1
	6080,0	4
	6039,0	1
Jaune	5786,0	4
	5725,0	1
	5706,0	4
	5702,5	3
	5697,5	2
	5668,0	3
	5626,0	3
	5622,5	3
	5614,0	3
	5401,0	4
Vert	5240,0	3
	5233,0	3
	5195,0	4
	5191,5	4
Bleu	4881,0	3
	4874,5	3
	4864,0	4
	4851,0	5
	4843,0	3
	4831,5	5
	4593,0	3
	4585,0	4
	4579,0	5
	4576,0	5
	4459,0	2

Indigo	4407,5	1
	4406,0	4
	4400,5	5
	4395,0	3
	4389,0	3
	4384,0	1
	4379,0	1
	4352,5	5
	4340,5	5
	4332,5	5
	4329,5	5
	4310,0	5
	4297,0	4
	4292,5	5
	4283,5	5
	4277,0	5
	4272,0	4
	4268,5	4
	4110,0	3

ÉQUIVALENT DU VANADIUM

Le vanadium a été longtemps regardé comme un métal voisin du chrome, du tungstène, du molybdène. Ce sont les recherches de Roscoe qui ont mis en lumière la vraie nature chimique de ce métal et qui l'ont mis à sa véritable place à côté du phosphore et de l'arsenic. Les recherches postérieures sont venues confirmer les résultats qu'il a obtenus.

Berzélius (*Ann. de Pogg.*, t. XXII, p. 1; *Annales de phys. et de chimie* (2e série), t. XLV, p 332 et 337 ; *Traité de chimie*), en réduisant l'acide vanadique, avait trouvé que le vanadium a pour équivalent 68,5. Le corps qu'il a pris pour le métal n'est qu'un oxyde, le vanadyle, qui, comme l'uranyle découvert par Péligot, jouit des propriétés d'un véritable radical et donne des composés oxygénés, chlorés, bromés, etc.

D'après les formules que Berzélius avait données pour les composés du vanadium, on devait rapprocher le vanadium du tungstène et du molybdène. Cependant les lois de l'isomorphisme et celles des volumes des vapeurs se trouvaient en contradiction avec cette façon de voir. Les lois de l'isomorphisme sont de celles qui mettent le mieux en évidence les relations qui existent dans les composés entre le rapport des éléments constituants.

Les vanadates sont isomorphes avec les phosphates et les arséniates. De plus la vanadinite naturelle est isomorphe avec l'apatite, la pyromorphite, la mimetèse. La formule de la vanadinite, d'après Berzélius, serait :

$$3(3\,PbO,VO^3) + PbCl.$$

Celle des autres composés se trouve être :

$$3(3\,CaO,PhO^5) + CaCl,\quad 3(3\,PbO,PhO^5) + PbCl,\quad 3(3\,PbO,AsO^5) + PbCl.$$

Les recherches de Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, t. XCVIII, p. 246), celles de Schabus (*Ann. de Pog.*, t. XCVIII, p. 217) avaient fait voir que tous ces minerais présentent les mêmes angles. Neddle (*Greg et Settsom's Mineralogy*, p. 409-410, 1859) a même analysé un minerai moitié formé de vanadinite, moitié de pyromorphite.

De l'ensemble de ces recherches, il résultait ou que les lois de l'isomorphisme ne sont pas générales ou que la formule de l'acide vanadique admise par Berzélius, formule également admise par Schafarik et Czudnowicz, ne se trouve pas être la formule exacte. Déjà Kenngott et Struve avaient cherché à faire disparaître cette difficulté, le premier en admettant dans la vanadinite un composé plus oxygéné que l'acide vanadique, le deuxième en proposant de changer la formule de l'acide vanadique. C'est Roscoe qui a déterminé la véritable nature chimique du vanadium; c'est lui le premier qui a isolé le vanadium à l'état métallique. Il a fait voir de plus que ce que Berzélius considère comme un métal est un oxyde, qui peut lui-même présenter trois degrés d'oxydation. Il a démontré que le chlorure de Berzélius n'est en réalité qu'un oxychlorure, analogue à l'oxychlorure de phosphore.

D'après ses recherches, l'équivalent du vanadium est 51,3, et les anciennes formules de Berzélius doivent être modifiées ainsi :

Formules de Berzélius.		Formules nouvelles.
V, vanadium................	=	VO^2, bioxyde de vanadium.
VO, sous-oxyde de vanadium. .	=	VO^3, trioxyde de vanadium.
VO^2, oxyde..................	=	VO^4, tétroxyde de vanadium.
VO^3, acide vanadique.........	=	VO^5, acide vanadique.
VCl^3, chlorure de vanadium...	=	VO^2Cl^3, trioxychlorure de vanadium.
VBr^3, bromure de vanadium...	=	VO^2Br^3, trioxybromure de vanadium.
Etc.		Etc.

Roscoe, pour déterminer l'équivalent du vanadium, a repris les expériences de Berzélius et de Czudnowicz, c'est-à-dire qu'il a déterminé la perte de poids qu'éprouve une certaine quantité d'acide vanadique, quand on le réduit à température élevée, dans un courant d'hydrogène.

Seulement par des expériences diverses il a fait voir que le corps ainsi obtenu est non du protoxyde de vanadium, mais du trioxyde ou du protoxyde du radical *vanadyle.*

Mais pour cela il s'est entouré d'un certain nombre de précautions, pour assurer à ses résultats la plus grande exactitude possible.

L'acide vanadique contient presque toujours de l'acide phosphorique, et ce fait même prouve l'analogie de ces deux acides. Quand il y en a une quantité même minime, 1 pour 100 par exemple, la réduction de l'acide vanadique n'est jamais complète. Pour être sûr d'avoir des échantillons bien purs, il essayait toujours le vanadate d'ammoniaque qui devait lui servir à préparer l'acide vanadique, avec la liqueur molybdique. Quand il n'y avait que des traces d'acide phosphorique, quelques cristallisations du vanadate d'ammoniaque permettaient de purifier ce corps. Sinon il faisait chauffer, même à plusieurs reprises, l'acide vanadique impur avec son poids de sodium dans un creuset de

fer et lavait le résidu insoluble, à l'eau. La calcination à l'air de cette matière lui donnait un produit pur.

De plus, pour avoir une erreur relative aussi faible que possible, il opérait toujours sur une assez grande quantité de matière, 5 grammes au moins.

L'acide vanadique à employer était chauffé dans un courant d'air jusqu'à ce que son poids fût constant. Il était ensuite introduit dans le tube à réduction et chauffé dans un courant d'hydrogène. Le trioxyde de vanadium produit était refroidi dans un courant d'hydrogène, et, dès qu'il était froid, enfermé dans des tubes de verre pour le soustraire autant à l'action de l'oxygène qu'à celle de la vapeur d'eau de l'air. Ce corps s'oxyde en effet facilement et est hygrométrique.

L'hydrogène qui servait à faire la réduction était pur et sec. On le faisait passer dans des flacons contenant de l'azotate de plomb, de l'azotate d'argent, du pyrogallate de soude, de la soude caustique, de l'acide sulfurique. Pour le débarrasser des dernières traces d'oxygène, il passait sur du cuivre chauffé au rouge et était encore desséché au moyen d'acide sulfurique. Il fallait surtout éviter de faire passer l'hydrogène, avant son entrée dans le tube à réduction, sur de l'acide phosphorique anhydre. Ce corps est toujours entraîné et empêche la réduction de l'acide vanadique.

Pour avoir l'équivalent, Roscoe se servait de la formule :

$$x = \frac{8(5b - 3a)}{a - b},$$

dans laquelle a représente le poids d'acide vanadique employé et b le poids de trioxyde trouvé.

Il a trouvé de cette façon les nombres :

51,257
51,397
51,485
51,353

En calculant d'après la même formule les expériences de Berzélius, on trouve le nombre :

52,55.

Czudnowicz, en interprétant ses analyses avec l'hypothèse de Roscoe, eût obtenu le nombre :

57,35,

nombre beaucoup trop considérable : ce qui fait penser qu'il n'avait pas su éviter la présence de l'acide phosphorique dans l'acide vanadique qu'il employait.

Roscoe a également tiré l'équivalent du vanadium des analyses du trioxychlorure de vanadium, qui lui ont fourni le nombre 51,29, et de l'analyse des composés oxygénés.

La moyenne des nombres ainsi trouvés est 51,3.

L'étude des différents composés du vanadium et leur analyse mènent au même résultat.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU VANADIUM

Les seules combinaisons bien définies et bien étudiées de l'oxygène et du vanadium sont :

1° Le bioxyde de vanadium ou vanadyle ..	VO^2
2° Le trioxyde de vanadium............	VO^3
3° Le tétroxyde de vanadium...........	VO^4
4° Le pentoxyde de vanadium ou acide vanadique......................	VO^5.

Roscoe signale encore l'existence, probable du reste, du composé VO ou protoxyde de vanadium ; mais ce composé n'a jamais été obtenu d'une façon suffisamment sûre. Berzélius décrit un certain nombre de combinaisons des oxydes de vanadium entre eux.

BIOXYDE DE VANADIUM *ou* VANADYLE (VO^2)

Ce corps, analogue à l'uranyle, joue le rôle d'un vrai radical dans un grand nombre de composés du vanadium. C'est lui que Berzélius considérait comme le métal lui-même.

1° BIOXYDE DE VANADIUM ANHYDRE

Roscoe l'obtient, à l'état anhydre, en faisant passer le trioxychlorure (VO^2Cl^3), mélangé avec un grand excès d'hydrogène, à travers un tube à combustion contenant du charbon chauffé au rouge. Pendant que les oxychlorures solides vont se déposer dans la partie postérieure du tube, le bioxyde de vanadium reste sous la forme d'une poudre d'aspect métallique de couleur grisâtre, d'apparence brillante, mélangée avec l'excédent de charbon. Ce mélange, fortement chauffé dans un courant d'hydrogène, est débarrassé des oxychlorures qu'il pourrait encore retenir.

Le corps ainsi obtenu est insoluble dans l'eau. Il est dissous par les acides et donne avec eux des liqueurs couleur lavande, possédant un pouvoir décolorant considérable.

Pour analyser ce corps, Roscoe traitait une portion du mélange de bioxyde de vanadium et de charbon, par l'acide chlorhydrique ; le charbon est séparé par filtration et le bioxyde de vanadium est dosé à l'état d'acide vanadique.

2° BIOXYDE DE VANADIUM DISSOUS

Roscoe a obtenu ce corps dissous, ou plutôt combiné avec l'acide sulfurique, en réduisant par le zinc, l'amalgame de sodium ou le cadmium en présence du platine, la dissolution de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique bouillant. Le liquide ainsi obtenu et étendu d'environ cinquante fois son volume d'eau, passe sous l'influence des réducteurs par différentes colorations et agit d'une façon diverse sur le papier de tournesol. Roscoe a résumé dans le tableau suivant les différentes phases de la réduction :

COULEUR	RÉACTION DU PAPIER DE TOURNESOL	ÉTAT D'OXYDATION DU VANADIUM
Verte............	Acide.	Pentoxyde et tétroxyde.
Bleu-verdâtre............	Acide.	Id.
Bleuc..........	Acide.	Tétroxyde.
Vert-bleuâtre.......... ..	Acide.	Tétroxyde et trioxyde.
Verte....................	Décoloration lente.	Trioxyde et bioxyde.
Bleu-violet...............	Décoloration rapide.	Id.
Lavande ou violette........	Décoloration rapide.	Bioxyde.

Quand la réduction est complète, c'est-à-dire quand la liqueur est devenue couleur de lavande, l'action du permanganate de potasse fait voir que l'on a affaire au bioxyde de vanadium.

La liqueur couleur lavande, traitée par l'ammoniaque ou par la potasse caustique, laisse déposer une matière brune, qui est apparemment l'hydrate de bioxyde de vanadium. Cette substance s'oxyde rapidement à l'air.

La dissolution du bioxyde de vanadium dans l'acide sulfurique absorbe très rapidement l'oxygène. Quand l'excès d'acide sulfurique a été neutralisé par le zinc, on a une liqueur beaucoup plus sensible, comme réactif de l'oxygène, que le pyrogallate de soude. Elle passe rapidement de la couleur violette ou lavande au brun par suite de la formation de trioxyde de vanadium.

Quand la liqueur est acide, l'oxygène la rend bleue et le vanadium se trouve à l'état de tétroxyde.

TRIOXYDE DE VANADIUM (VO^3)

1° TRIOXYDE ANHYDRE

La véritable composition de ce corps a été établie par Roscoe. Berzélius le considérait comme le protoxyde de vanadium V'O.

Pour l'obtenir, on réduit l'acide vanadique bien exempt d'acide phosphorique

par l'hydrogène à la température du rouge. Quelque haute que soit la température à laquelle on opère cette réduction, le produit est toujours le même et la réduction n'a pas lieu au delà du trioxyde. Quand on se sert d'acide vanadique cristallisé, le trioxyde conserve la forme des cristaux, mais est noir (Berzélius).

On peut encore faire chauffer l'acide vanadique dans une cavité pratiquée dans un charbon et l'on a alors une masse compacte, facile à réduire en poudre, douée de l'éclat demi-métallique et d'une couleur de plombagine (Berzélius).

Roscoe a obtenu ce corps en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge, un mélange de trioxychlorure de vanadium et d'hydrogène. Dans cette opération on obtient des cristaux noirs brillants.

La densité du trioxyde de vanadium est de 4,72 à 16 degrés. Il est infusible à toutes les températures. Il conduit, d'après Berzélius, très bien l'électricité.

Chauffé à l'air, il brûle comme de l'amadou et il reste un oxyde noir. Exposé à l'air, il s'oxyde lentement en se recouvrant d'une couche d'oxyde bleu. Roscoe a constaté que des échantillons de ce corps abandonnés à l'air pendant plusieurs mois s'étaient transformés en cristaux bleus, couleur indigo, de tétroxyde. Il absorbe aussi de l'eau, quand on le laisse à l'air.

Le gaz ammoniac le transforme, à une température élevée, en protoazoture de vanadium. Il n'est soluble ni dans les alcalis, ni dans les acides. L'acide azotique l'oxyde rapidement en donnant avec lui une dissolution bleue.

Le chlore l'attaque et donne avec lui du trioxychlorure de vanadium et de l'acide vanadique, d'après la formule :

$$3\,VO^3 + 6\,Cl = VO^5 + 2\,VO^2Cl^3.$$

Berzélius admettait la transformation suivante :

$$3\,V'O + 6\,Cl = V'O^3 + 2\,V'Cl^3.$$

Roscoe a analysé ce tétroxyde en déterminant la quantité de permanganate de potasse qu'il faut employer pour le transformer, en présence de l'acide sulfurique, en acide vanadique.

2° TRIOXYDE DE VANADIUM EN DISSOLUTION

Roscoe a obtenu des dissolutions de cet oxyde, dans les acides, en réduisant, par le magnésium en excès, la dissolution de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique. Dans cette opération, on voit se produire les différents changements de coloration que l'on observe par l'action du zinc, du cadmium et de l'amalgame de sodium sur la même dissolution, seulement la liqueur reste finalement verte et renferme le vanadium à l'état de trioxyde.

On obtient le même corps en dissolution quand, après avoir neutralisé la dissolution de bioxyde de vanadium, par du zinc en excès, on fait traverser la liqueur séparée de l'excès de zinc, par un courant d'air. Il se forme une liqueur brune, qu'une goutte d'acide chlorhydrique fait passer au vert.

L'action du permanganate de potasse sur ces dissolutions fait voir que le vanadium y est contenu à l'état de trioxyde (Roscoe).

TÉTROXYDE DE VANADIUM *ou* ACIDE HYPOVANADIQUE (VO^4)

Ce corps, considéré par Berzélius comme le trioxyde de vanadium, est encore appelé *bioxyde de vanadyle, acide* ou *oxyde hypovanadique*. Berzélius l'appelle *oxyde vanadique*.

1° TÉTROXYDE DE VANADIUM ANHYDRE

Berzélius obtient ce corps en chauffant un mélange intime de 95 parties de trioxyde de vanadium avec 115 parties d'acide vanadique à la température du rouge-blanc, dans une atmosphère d'acide carbonique. Il se produit encore quand on chauffe l'hydrate dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique.

Buff et Wœler (*Annal. der Pharm.*, t. CX, p. 277; *Jahr. Ber.*. 1859, p. 37) ont obtenu ce corps en faisant passer un courant électrique dans de l'acide vanadique fondu dans un creuset de platine. Il se produit, pendant le passage du courant, un abondant dégagement gazeux; la masse devient peu à peu pâteuse et conductrice de l'électricité, même à froid. On débarrasse le produit ainsi obtenu de l'acide vanadique, qu'il contient encore, en le faisant bouillir avec du carbonate de soude.

Roscoe a obtenu ce corps sous la forme de cristaux bleu-indigo en abandonnant à l'air, pendant plusieurs mois, le trioxyde de vanadium.

Berzélius l'a encore obtenu en chauffant du vanadate d'ammoniaque dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Mais, dans cette opération, il se forme aussi du trioxyde, il reste de l'acide vanadique et il y a probablement aussi formation d'azotures de vanadium, d'après Roscoe.

Guyard (*Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 350), en calcinant, à l'abri de l'air, les produits obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique, sur l'acide vanadique (chlorure ou oxalate de tétroxyde de vânadium), a également obtenu ce corps en quantité notable et d'une manière très commode.

Le tétroxyde de vanadium est, suivant son mode de préparation, ou noir ou gris d'acier foncé ou bleu. Il ne fond pas à la température du ramollissement du verre. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il est réduit à l'état de trioxyde; à l'air, il s'oxyde, quand on le chauffe, et il donne naissance à de l'acide vanadique. L'acide azotique le transforme également en acide vanadique.

Exposé longtemps à l'air, il absorbe de l'eau et il se forme un hydrate de couleur vert-olive foncé; il peut également absorber de l'acide carbonique. Il se combine facilement avec les alcalis et avec les acides.

2° HYDRATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4, 7HO$)

On obtient cet hydrate en précipitant les sels bleus, que l'on forme en traitant les dissolutions de l'acide vanadique dans les acides, par du gaz sulfhydrique, ou par du sucre, ou de l'alcool, ou de l'acide oxalique. On réduit par ces corpsl' acide vanadique à l'état de tétroxyde de vanadium. La solution obtenue est précipitée par du carbonate de soude, en très léger excès. Il se forme un précipité blanc-grisâtre, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'aide d'un flacon de lavage, par lequel on maintient le filtre toujours plein de liquide, de façon à empêcher l'action de l'oxygène de l'air. On l'exprime entre des papiers et on le sèche dans le vide. Il est alors gris, tirant un peu sur le brun. Il contient quelquefois un peu d'acide carbonique. Chauffé au rouge dans le vide, il donne de l'eau et une poudre noire, qui est neutre au papier de tournesol. Il est soluble dans les acides, dans les alcalis, dans les carbonates alcalins et les bicarbonates alcalins.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé (moyenne).
V	35,06	»
O	21,88	21,87
HO	43,06	42,92

COMBINAISONS DU TÉTROXYDE DE VANADIUM AVEC LES ACIDES

Le tétroxyde de vanadium se combine aux acides pour donner naissance à un certain nombre de sels. Ces sels se produisent par l'action des acides, soit sur l'oxyde anhydre, qui se dissout lentement, soit sur l'hydrate, qui est facilement soluble. On les obtient encore facilement, par l'action réductrice sur les dissolutions de l'acide vanadique dans les acides, d'un grand nombre de substances, telles que les acides azoteux, sulfureux, phosphoreux, l'hydrogène sulfuré (il se forme un précipité de soufre), l'acide chlorhydrique (il se dégage du chlore), les acides oxalique, citrique, tartrique, le sucre, l'alcool vinique, l'alcool méthylique, les sels de sous-oxyde de différents métaux, et un certain nombre de métaux. — Le passage de l'air à travers une dissolution acide de bioxyde de vanadium produit l'oxydation du bioxyde et sa transformation en tétroxyde.

Les sels de tétroxyde de vanadium à l'état anhydre sont de couleur brune ou verte; hydratés, ils sont d'un bleu plus ou moins foncé. L'eau les dissout en grande partie; quelquefois il reste un résidu insoluble, qui, d'après Gerländ (*Deut. Ges. Ber.*, t. IX, p. 869), consiste en une modification spéciale du sel. Leur dissolution aqueuse est bleue. La plupart ne cristallisent pas. Exposés à l'air, ils deviennent de couleur verdâtre.

Ces sels ont une saveur astringente légèrement sucrée, comme les sels de protoxyde de fer.

L'*ammoniaque* en excès donne avec eux, en décolorant la liqueur, un précipité brun d'hypovanadate d'ammoniaque, soluble dans l'eau pure.

La *potasse* et la *soude caustiques* donnent d'abord un précipité d'hydrate; cet hydrate se dissout ensuite en se combinant à la base, et cette combinaison est à son tour précipitée par un excès d'alcali.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne avec ces sels un précipité brun de sulfure, qui se dissout dans un excès de réactif et donne une dissolution colorée en rouge.

Le *cyanure jaune* donne un précipité jaune, qui verdit à l'air et qui n'est pas soluble dans les acides.

Le *cyanure rouge* y produit un précipité vert-jaunâtre.

La dissolution de *noix de galle* noircit d'abord ces sels, puis donne avec eux un précipité floconneux noir de gallate de tétroxyde de vanadium.

SULFATES DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Il existe un certain nombre de sulfates de tétroxyde de vanadium. Ils varient beaucoup comme propriétés et comme composition; les auteurs qui se sont occupés de leur étude ont trouvé chacun des résultats différents; ces résultats demanderaient à être revérifiés.

BISULFATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4, 2SO^3$)

Ce sel existe sous une modification soluble et sous une modification insoluble, il existe à l'état anhydre et à l'état d'hydrate; de plus il fournit deux hydrates qui paraissent bien différents.

1° *Modification soluble et anhydre.* — Ce corps s'obtient, d'après Berzélius, quand on sature complètement de l'acide sulfurique étendu par de l'hydrate de tétroxyde de vanadium et qu'on évapore à siccité la dissolution obtenue, soit à une douce température, soit dans le vide. Par l'évaporation spontanée le sel verdit et il se forme un précipité vert (vanadate de tétroxyde de vanadium), pendant que la liqueur surnageante reste d'un beau bleu.

Gerland (*Deut. Ges. Ber.*, t. IX, p. 872) obtient ce corps en chauffant le sulfate insoluble avec peu d'eau, à 130 degrés, pendant quelques heures, en tubes scellés, et évaporant, en présence d'acide sulfurique, la masse bleue obtenue.

Crow (*Chem. Soc. J.* (2), t. XXX, p. 457) évapore à siccité l'hydrate à 7 équivalents d'eau dissout dans l'eau.

Guyard (*Bull. Soc. ch.*, t. XXV, p. 352) obtient ce corps en traitant l'acide vanadique par un mélange d'acide sulfurique, d'alcool et d'eau, ou encore en traitant par l'alcool une dissolution concentrée de sulfate vanadique.

Par ces différents procédés on obtient une masse gélatineuse bleue, transparente, très soluble dans l'eau.

2° *Modification anhydre et insoluble.* — Les hydrates de trisulfate de tétroxyde de vanadium abandonnent, quand on les fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré, une poudre lourde de couleur gris-verdâtre. Cette poudre est formée de cristaux microscopiques insolubles dans l'eau, même après une digestion de plusieurs semaines. L'eau en ébullition en dissout à peine des traces, au bout d'un temps assez long. Chauffés avec peu d'eau, à 130 degrés, en tubes scellés, ils se dissolvent en un sirop épais de couleur bleue; ce sirop étendu d'eau donne un précipité verdâtre. Les alcalis étendus précipitent de ces corps de l'hydrate de tétroxyde de vanadium:

Analyse.	Calculé.	Gerland. Trouvé. I	II	III
—	—	I	II	III
VO^4..............	51,01	50,80	50,18	51,22
SO^3..............	48,99	49,52	»	»

3° *Bisulfate de tétroxyde de vanadium, à 4 équivalents d'eau* ($VO^4,2SO^3,4HO$). — Ce sel s'obtient, d'après Berzélius, en dissolvant l'acide vanadique ou le tétroxyde de vanadium (produit par la calcination du vanadate d'ammoniaque) dans l'acide sulfurique, mêlé avec une égale quantité d'eau, et en faisant passer, dans la dissolution étendue d'eau, un courant d'hydrogène sulfuré, pour réduire les dernières traces d'acide vanadique dissous. A cet effet, on peut aussi se servir d'acide oxalique. On évapore le liquide jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique commence à se volatiliser; le sel se dépose alors sous la forme d'une croûte cristalline, transparente, d'un bleu sale. On fait écouler l'acide et, pour enlever celui qui est interposé entre les cristaux, on lave les cristaux avec de l'alcool anhydre. Peu à peu le sel se gonfle et se réduit en une poudre cristalline, légère, d'un bleu-d'outremer; on le lave à l'alcool anhydre, qu'il colore toujours en bleu, quoiqu'il ne se dissolve qu'en très petite quantité. On le sèche ensuite en le plaçant sous une cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; il s'y délaye d'abord, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur, mais dans l'eau chaude il se dissout promptement. D'un autre côté, il est déliquescent, et, si on le laisse exposé à l'air humide et chaud, il forme en peu d'heures un sirop, tandis que la même quantité de sulfate mise sous l'eau reste, presque complètement, sans se dissoudre. Il est assez difficile d'obtenir ce sel en cristaux réguliers. Le meilleur moyen pour le faire cristalliser, est de laisser tomber en déliquescence le sulfate sec, et de l'abandonner ensuite à lui-même pendant quelques semaines. Un très petit excès d'acide favorise souvent la formation de ces cristaux, qui ne se produisent jamais quand le temps est humide. Ces cristaux consistent pour la plupart en un agrégat de prismes. Berzélius n'a jamais obtenu que des prismes très courts, droits, à base rhombe, ayant de petites facettes triangulaires obliques aux sommets de chaque arête aiguë. Leur couleur est le beau bleu du sulfate de cuivre, peut-être un peu plus foncé. Ce sel contient 17,9 pour 100 ou 4 équivalents d'eau. C'est aussi la composition de la poudre précipitée par l'alcool. Ce sulfate se décompose au feu; l'oxyde se convertit en acide vanadique aux dépens

de l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique anhydre et il reste de l'acide vanadique anhydre.

Analyse.	Calculé.	Berzélius. Trouvé.	Crow. Trouvé.
—	—		
VO^4	41,70	41,33	41,48
SO^3	40,21	40,45	40,06
HO	18,09	»	18,22

4° *Bisulfate de tétroxyde de vanadium à 7 équivalents d'eau* ($VO^4,2SO^3,7HO$). — Ce corps étudié par Crow s'obtient en traitant, par exemple, le résidu de l'attaque de l'hydrate de tétroxyde de vanadium par l'acide sulfurique, au moyen de l'alcool absolu; la masse se gonfle et après épuisement de la matière au moyen de l'alcool absolu destiné à enlever l'excédent d'acide, il reste une poudre bleu clair que l'on exprime entre des papiers. La dissolution aqueuse de ce corps ne donne pas de cristaux, mais laisse le sulfate amorphe soluble décrit au numéro 1.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé (moyenne)
—	—	—
VO^4	36,81	36,72
SO^3	35,35	35,44
HO	27,84	28,06

TRISULFATES DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

1° *Trisulfate de tétroxyde de vanadium, à 4 équivalents d'eau* ($VO^4,3SO^3,4HO$). — Ce sel s'obtient, d'après Gerland, quand on traite par l'eau les cristaux de bisulfate à 4 équivalents d'eau, séparés des eaux mères acides. Le sel obtenu, en ayant soin d'éviter toute élévation de température, est lavé à l'eau froide ou mieux à l'alcool faible, puis fortement comprimé, et desséché en présence de l'acide sulfurique.

On peut aussi, et ce procédé réussit mieux, évaporer à consistance sirupeuse la dissolution de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique préalablement réduite, et traiter la solution par l'acide sulfurique. Il se forme un précipité cristallisé, qu'on lave à l'eau froide ou à l'alcool étendu. Il se forme des aiguilles cristallines fines, de couleur bleu clair. Il tombe en déliquescence, à l'air humide, et forme un liquide sirupeux bleu; il se produit quelquefois aussi de beaux cristaux. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau chaude.

Analyse.	Calculé.	Gerland. Trouvé.
—	—	—
VO^4	34,81	35,21
SO^3	50,14	51,48
HO	15,05	13.31

2° *Trisulfate de tétroxyde de vanadium à 6 équivalents d'eau* ($VO^4,3SO^3,6HO$). — Crow a obtenu ce corps en dissolvant l'acide vanadique dans l'acide sulfurique concentré et réduisant la dissolution au moyen d'acide sulfureux. Le liquide ainsi obtenu est évaporé au bain-marie. Il se produit une masse cristalline bleu clair, que l'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie, que l'on lave à l'éther et que l'on comprime ensuite entre des papiers. A l'air humide il tombe en déliquescence et donne une masse sirupeuse bleue. Il est insoluble dans l'éther, dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé.		
VO^4	32,37	32,05	32,31	32,51
SO^3	46,63	47,12	46,92	46,14
HO	21,00	20,79	21,14	»

3° *Trisulfate de tétroxyde de vanadium à 15 équivalents d'eau* ($VO^4,3SO^3,15HO$). — Le trisulfate à 4 équivalents d'eau, ou plutôt la dissolution sirupeuse qui le fournit, traité par l'alcool concentré, donne naissance à une masse translucide, bleue, de consistance cireuse, qui ne change pas quand on le laisse en présence de l'acide sulfurique concentré.

Analyse.	Calculé.	Gerland. Trouvé.
VO^4	24,62	24,78
SO^3	35,47	34,88
HO	39,91	»

SULFATE DOUBLE DE POTASSE ET DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($KO,SO^3+VO^4,2SO^3$)

Berzélius a obtenu ce sel en mêlant, dans des proportions convenables, les dissolutions des deux sulfates. Le sel double ne cristallise pas, mais il se dessèche en une masse gommeuse, d'un bleu clair. — Guyard nie l'existence de pareils sels.

AZOTATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4,2AzO^5$)

Ce sel se produit quand on dissout par l'acide nitrique l'azoture, le trioxyde ou le tétroxyde de vanadium ; la dissolution a une couleur bleue, qui n'est pas altérée par l'ébullition ; mais, lorsqu'on dissout l'hydrate de tétroxyde de vanadium, jusqu'à saturation complète, dans l'acide nitrique et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, la liqueur verdit, lorsqu'elle arrive à un certain degré de concentration, et, au moment de la dessiccation complète, l'acide se décompose et il reste une combinaison d'acide vanadique et d'acide azotique,(Berzélius).

Guyard n'a obtenu ce sel que par double décomposition : en précipitant le chlorure de tétroxyde de vanadium par l'azotate d'argent ou le sulfate par l'azotate de baryte. Il prétend que la dissolution de ce sel ne saurait être évaporée, à chaud, sans qu'il y ait précipitation d'acide vanadique.

PHOSPHATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM (VO^4,PhO^5)

Le sel neutre donne un sirop bleu qui ne cristallise pas, et qui, lorsqu'on le desséche à l'aide de la chaleur, devient blanc et se boursoufle comme de l'alun séché au feu. Au rouge-blanc, il s'affaisse et s'agglomère, sans fondre. Il est alors de couleur foncée et insoluble dans l'eau.

On peut obtenir le phosphate en petits cristaux bleus et ternes, en le mêlant avec un excès d'acide phosphorique et faisant évaporer la liqueur à +50 degrés. On trouve, au bout de quelque temps, le sel neutre cristallisé au sein d'une eau mère incolore, qui n'est que de l'acide phosphorique concentré et qu'on peut ensuite enlever par l'alcool. A l'air les cristaux tombent facilement en déliquescence.

Un mélange de phosphate impur et d'alcool donne un précipité gélatineux bleu-grisâtre, qui, lavé à l'alcool et séché, est presque blanc et ne s'altère pas à l'air. Il ne se dissout pas complètement dans l'eau et paraît être un sous-sel (Berzélius).

ARSÉNIATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM (VO^4,AsO^5)

Une dissolution de ce sel, contenant un excès d'acide arsénique, donne par l'évaporation une croûte composée de petits grains cristallins d'un bleu clair, que l'on peut très bien dépouiller de l'acide excédant par un lavage à l'eau. Ces cristaux se dissolvent lentement dans l'eau, même additionnée d'acide arsénique. L'acide chlorhydrique les dissout rapidement.

Quand on sature complètement l'acide arsénique par l'hydate de tétroxyde de vanadium, on obtient une dissolution très concentrée, qui, par l'évaporation, fournit : d'une part, un sel cristallisé neutre ; d'autre part, une masse gommeuse, qui paraît être un sous-sel. L'alcool précipite la dissolution d'arséniate comme celle de phosphate (Berzélius).

BORATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4,4\,BoO^3$)

Ce sel s'obtient par double précipitation, quand on mêle des solutions de sulfate de tétroxyde de vanadium et de borax ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide borique. Ce précipité est blanc-grisâtre ; sa dissolution dans l'acide borique est bleue, mais elle s'oxyde facilement à l'air (Berzélius).

SILICATE ET TÉTROXYDE DE VANADIUM

Précipité blanc grisâtre obtenu par double décomposition ; il verdit rapidement à l'air (Berzélius).

FLUOSILICATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Guyard a obtenu ce corps en traitant, par l'alcool, un mélange d'acide vanadique et d'acide hydrofluosilicique. La dissolution du précipité formé se fait lentement et il se produit un liquide bleu.

CHROMATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Quand on dissout le tétroxyde de vanadium dans l'acide chromique, on obtient, par évaporation spontanée de la dissolution jaune-brunâtre produite, un vernis brun et brillant.

SELS DE TÉTROXYDE DE VANADIUM A ACIDES ORGANIQUES

Berzélius décrit un certain nombre de sels de ce genre, obtenus par l'action des acides sur l'hydrate de tétroxyde (oxalate, tartrate, formiate, acétate et succinate). Ils ne cristallisent pas et sont en général peu stables.

Guyard n'a obtenu les sels à acide volatil que par double décomposition. Les sels à acide fixe se sont produits par la fusion de l'acide vanadique avec l'acide fixe dans l'eau de cristallisation de l'acide jusqu'au moment où la masse fondue devint bleu-verdâtre ou vert foncé.

Parmi ces sels, le seul qui présente quelque intérêt est l'oxalate ; ce sel, calciné au rouge, abandonne de l'oxyde de tétroxyde de vanadium bien pur (Guyard).

CHLORURE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4,2HCl,3HO$)

Ce sel n'a pu être obtenu à l'état anhydre. On l'obtient à l'état hydraté quand on fait chauffer de l'acide vanadique avec de l'acide chlorhydrique concentré ; il se produit un dégagement de chlore et il se forme le chlorure de tétroxyde de vanadium ; pour transformer tout l'acide vanadique en tétroxyde de vanadium, on peut ajouter au mélange, non complètement dissous, du trioxyde de vanadium, de l'alcool ou de l'hydrogène sulfuré. Il se forme une liqueur bleue, incristallisable, et qui, évaporée à 100 degrés, donne une masse déliquescente ; en même temps il se forme un résidu insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique (Berzélius, Crow, Guyard).

Analyse.	Calculé	Crown. Trouvé.	
VO^4	43,35	45,30	45,26
Cl	39,89	38,31	38,32
HO	14,76	»	»

BROMURE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Berzélius a constaté que le tétroxyde de vanadium (oxyde, d'après lui), même après sa calcination, se dissout dans l'acide bromhydrique et donne un liquide bleu, qui verdit quand on l'abandonne à lui-même ; ce liquide, évaporé dans le vide, donne une matière sirupeuse brune, qui se redissout presque entièrement dans l'eau. L'ammoniaque en précipite un bromure double gris-verdâtre. L'alcool ajouté à la dissolution bleue concentrée donne un précipité gélatineux, qui disparaît par l'évaporation de l'alcool.

Guyard a constaté que ce corps se produit facilement quand on traite directement l'acide vanadique par de l'eau de brome additionnée de brome et d'alcool. La réaction est très vive. Quand on remplace l'alcool vinique par l'alcool méthylique, il se dégage un gaz irritant fortement les yeux. Ce corps se décompose facilement par une élévation brusque de température.

IODURE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Guyard a constaté que l'iode mis en présence d'acide vanadique et d'alcool n'agit sur l'acide vanadique ni à froid, ni à chaud.

Berzélius a trouvé que l'acide iodhydrique fournit avec le tétroxyde de vanadium une dissolution bleue, qui verdit promptement à l'air. Par évaporation de la liqueur, on n'obtient pas de cristaux, mais une masse brune, de laquelle l'acide sulfurique chasse de l'iode.

FLUORURE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Berzélius a trouvé que l'acide fluorhydrique donne avec le tétroxyde de vanadium une liqueur bleue, qui par évaporation fournit une matière brune, soluble de nouveau dans l'eau. Par une évaporation lente il se forme un sirop verdâtre, dans lequel se forment des cristaux verdâtres. Dans cet état, cette matière est soluble dans l'alcool anhydre, qui ne rétablit pas sa couleur primitive. L'acide sulfhydrique la ramène facilement au bleu. Ce sel se combine aux fluorures alcalins, avec lesquels il forme des sels doubles d'un beau bleu, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Guyard a obtenu ce corps en faisant chauffer dans une capsule de platine un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide vanadique et d'alcool. Il a obtenu un liquide d'un beau bleu, qui par évaporation lui a donné une masse non cristallisable d'une couleur vert foncé. Ce corps, desséché et calciné, lui a donné de

l'acide fluorhydrique, puis un fluorure de vanadium anhydre. Ce corps, traité par le sodium, fournit du vanadium métallique (?) (Guyard).

CYANURE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Berzélius, en traitant l'hydrate de tétroxyde de vanadium par l'acide cyanhydrique, a obtenu une matière brune, soluble dans le cyanure de potassium.

Le *cyanoferrure de tétroxyde de vanadium* se précipite sous la forme d'une masse volumineuse, d'un beau jaune-citron, tirant tant soit peu sur le vert. Il n'est point dissous par les acides étendus. A l'air, il devient d'un beau vert.

Le cyanoferrure de tétroxyde de vanadium se précipite à l'état de masse gélatineuse d'un vert jaunâtre.

HYPOVANADATES

Le tétroxyde de vanadium peut se combiner aux bases et former avec elles une série de sels. Les combinaisons ainsi obtenues ne sont solubles que quand la base est un alcali. Ils sont bruns. A l'état humide ils s'oxydent rapidement à l'air et se convertissent en vanadates. L'acide sulfhydrique les change en sulfosels de couleur pourpre, semblable à celle des permanganates. Les acides changent leur couleur en bleu en donnant naissance à des sels doubles. L'infusion de noix de galle les colore en bleu-noir, comme les vanadates. Les hypovanadates alcalins peuvent s'obtenir par l'action directe de l'alcali sur le tétroxyde de vanadium; les autres s'obtiennent par double décomposition.

HYPOVANADATE DE POTASSE ($KO,2VO^4,7HO$)

On obtient facilement ce sel, d'après Berzélius, en mêlant une dissolution chaude de sulfate ou de chlorure de tétroxyde de vanadium avec un léger excès de potasse caustique et laissant le liquide brun se refroidir lentement dans un vase plein et bien fermé. L'hypovanadate cristallise peu à peu en aiguilles brunâtres et brillantes, et la dissolution pâlit graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit enfin transparente et peu colorée. On les lave d'abord avec un peu d'une dissolution de potasse caustique, puis à l'alcool anhydre, et on les comprime entre des papiers. Ce sel se conserve bien à l'air quand il est sec, et brille alors, quoiqu'il soit de couleur foncée, comme la margarine. Il se dissout facilement dans l'eau; la dissolution est si fortement colorée, qu'elle paraît opaque. La potasse caustique précipite l'hypovanadate de potasse de sa solution aqueuse, sous la forme d'une poudre brune. A l'aide de la chaleur, ce sel se dissout et cristallise par refroidissement. Le liquide alcalin conserve une couleur jaunâtre. Au contact de l'air, la dissolution se convertit en un vanadate incolore.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé.	
—	—		
KO	17,00	17,47	16,95
VO^4	60,24	60,03	60,14
HO	22,76	22,94	»

HYPOVANADATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,2VO^4,3HO$)

Berzélius a obtenu ce sel comme le sel de potasse. On ajoute à un sel de tétroxyde de vanadium légèrement chauffé de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord soit redissous, et on abandonne la liqueur à elle-même, dans un flacon bien bouché. Ce sel n'est pas soluble dans une liqueur contenant de l'ammoniaque libre ; l'eau pure le dissout facilement.

D'après Crow, il peut être facilement séché dans le vide en présence de l'acide sulfurique. En présence du chlorure de calcium, il perd de l'ammoniaque et laisse un résidu insoluble.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé.	
—	—		
AzH^4O	11,82	12,51	12,24
VO^4	75,86	25,99	26,07
HO	12,32	»	»

HYPOVANADATE DE SOUDE ($NaO,2VO^4,7HO$)

Crow a obtenu ce sel par le procédé qui sert à préparer celui de potasse, dont il partage d'ailleurs les propriétés. Il se présente sous forme de houppes cristallines brunes, peu solubles dans une dissolution de soude caustique, très solubles dans l'eau.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé.	
—	—		
NaO	11,89	12,10	»
VO^4	63,93	63,82	64,06
HO	24,18	24,27	»

HYPOVANADATE DE BARYTE ($BaO,2VO^4,5HO$)

Crow a obtenu ce sel en ajoutant de l'hydrate de baryte, en dissolution, à une dissolution acide de tétroxyde de vanadium, jusqu'à réaction alcaline. Il s'est ainsi formé un précipité brun-jaunâtre, qui a été lavé à l'eau chaude, par décantation, puis séché à 120 degrés dans une atmosphère d'acide carbonique.

Analyse.	Calculé.	Crow. Trouvé.	
BaO	26,56	26,54	26,35
VO^4	57,81	57,73	58,28
HO	15,63	»	»

HYPOVANADATES MÉTALLIQUES

Les hypovanadates métalliques s'obtiennent facilement par double décomposition, au moyen des dissolutions d'un hypovanadate alcalin et d'un sel métallique. Crow a obtenu de cette façon le sel de plomb, auquel il a trouvé la formule :

$$PbO,2VO^4,$$

et le sel d'argent, qui a pour formule :

$$AgO,VO^4.$$

Les autres hypovanadates ont été peu étudiés.

OXYDES INTERMÉDIAIRES DE VANADIUM (Berzélius)

Berzélius décrit un certain nombre d'oxydes intermédiaires entre ceux étudiés précédemment et l'acide vanadique. Roscoe n'admet pas l'existence de ces combinaisons. Voici ce que dit Berzélius à ce sujet.

1° OXYDE POURPRE

Qu'on laisse pendant vingt-quatre heures l'hydrate de tétroxyde de vanadium dans un flacon mal bouché, et qu'ensuite on y verse un peu d'eau, celle-ci se colore en vert. On jette alors la masse sur un filtre et, lorsque la liqueur verte est filtrée on ajoute une nouvelle portion d'eau à la matière solide; le liquide qui passe est beaucoup plus foncé et brunâtre; une nouvelle portion d'eau prend une assez belle couleur pourpre, et après quelques lavages la liqueur passe incolore. Quand on laisse le flacon abandonné à l'air, on peut reproduire le même phénomène. Berzélius considère le corps pourpre dissous comme une combinaison d'acide vanadique avec plus d'un équivalent de tétroxyde de vanadium et l'appelle *sous-vanadate vanadique* (vanadate basique de tétroxyde de vanadium).

2° BIVANADATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4,2VO^5$)

Si on laisse l'hydrate de tétroxyde de vanadium se dessécher à l'air libre, et

qu'on le fasse ensuite digérer dans une très petite quantité d'eau, celle-ci prend une belle couleur verte, mais tellement foncée, que le liquide paraît opaque. La dissolution, filtrée et évaporée dans le vide, laisse pour résidu une masse noirâtre, fendillée, sans trace de cristallisation, et qui se redissout complètement dans l'eau. On obtient cette même combinaison lorsqu'on mêle une solution d'un sel neutre à base de tétroxyde de vanadium avec du vanadate de potasse neutre. Si les solutions sont un peu concentrées, une grande partie de la nouvelle combinaison verte se dépose sous forme d'une poudre foncée, et, si la liqueur est trop étendue, on ne la précipite qu'en y faisant dissoudre du sel ammoniac. Le précipité est insoluble dans l'alcool absolu, mais il est soluble dans l'alcool à 86 degrés. Les dissolutions de cette combinaison, étendues jusqu'à parfaite transparence, ont une fort belle couleur verte. Une petite quantité d'alcali ne fait que foncer la couleur, mais ne paraît pas détruire la combinaison verte. Une addition d'alcali caustique, en excès, y produit un précipité, qui est un hypovanadate. Les carbonates neutres de soude et de potasse changent la couleur verte en brun, sans rien précipiter; un excès de carbonate d'ammoniaque ne détruit pas la couleur. Le tétroxyde de vanadium, mis en digestion avec l'acide vanadique, forme encore cette même combinaison, qui, du reste, peut être produite par voie sèche. On obtient, en fondant 105 parties d'oxyde avec 235 d'acide vanadique, un verre de couleur vert foncé, dont la poudre se dissout peu à peu dans l'eau.

3° TÉTRAVANADATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM ($VO^4,4\ VO^5$)

Ce sel s'obtient par le mélange du sel précédent et du bivanadate de potasse. Il est vert comme le bivanadate et, sous la forme solide, il paraît plus foncé. Sa solution dans l'eau est d'un vert jaunâtre. Il est moins soluble que le sel précédent et est précipité plus complètement par le sel ammoniac.

4° PERVANADATE DE TÉTROXYDE DE VANADIUM

Toutes les combinaisons pourpres et vertes s'oxydent à l'air, surtout quand elles sont très étendues. Leur couleur devient d'abord jaune-verdâtre et ensuite jaune-orangé. Par l'évaporation spontanée, elles donnent des cristaux d'un jaune-orangé pâle, qui perdent leur eau et qui deviennent verts quand on les chauffe. Le corps se dissout dans 22,5 fois son poids d'eau, et est par conséquent plus soluble que l'acide vanadique seul.

ACIDE VANADIQUE (VO^5)

Extraction de l'acide vanadique.

L'acide vanadique est le plus important des composés du vanadium. C'est lui

qui sert de point de départ pour la préparation de tous les autres composés et, par conséquent, du métal lui-même. Aussi un grand nombre de recherches ont été faites pour retirer ce corps, en quantités notables, de différentes matiéres. Nous avons vu que le vanadium, quoique très diffusé dans la nature, ne se trouve que dans un petit nombre de substances en quantités notables. Aussi l'extraction. de l'acide vanadique exige-t-elle, le plus souvent, l'emploi de procédés trés longs et très minutieux pour qu'on puisse se le procurer en quantités suffisantes, tant pour les besoins de l'industrie que pour les recherches de laboratoire.

Extraction de l'acide vanadique de la vanadinite.

Wœhler (*Mineranalyse*, Gottingen, 1861, p. 151; édit. française par Troost et Grandeau, 1865, p. 187) extrait l'acide vanadique du vanadate de plomb ou *vanadinite* par la méthode suivante :

On traite le vanadate de plomb ou vanadinite par l'acide nitrique; il devient d'abord rouge, puis il se dissout. Si l'on mélange la dissolution avec de l'ammoniaque et ensuite avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, il se précipite du sulfure de plomb, et on obtient un liquide rouge, qui avec les acides donne un précipité de sulfure de vanadium brun foncé. On grille le précipité à l'air libre, puis on le transforme en vanadate de potasse en le fondant avec une petite quantité de nitre. On dissout ce sel dans un peu d'eau et on verse dans la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque. (Il vaut mieux, pour ne pas trop étendre les liqueurs et avoir un liquide saturé de chlorhydrate d'ammoniaque, ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque en morceaux.)

Ce minerai n'est qu'imparfaitement décomposé par l'acide sulfurique. On peut obtenir une décomposition complète en le fondant avec du bisulfate de potasse. En traitant alors la matière par l'eau, on laisse le sulfate de plomb et l'on dissout l'acide vanadique (ou plutôt le vanadate de potasse produit).

On peut aussi attaquer le minéral par un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'alcool, laver ensuite le précipité de chlorure de plomb avec de l'alcool et chasser par la chaleur l'excès d'acide chlorhydrique de la dissolution bleue de chlorure de tétroxyde de vanadium. Cette dissolution, traitée par un excès de lessive de soude, abandonne le tétroxyde de vanadium, que l'on transforme en acide vanadique, par un courant de chlore.

Jonhston (*N. Edimb. J. of Sc.*, t. V, p. 166, 318) fait dissoudre la vanadinite dans l'acide nitrique, précipite le plomb et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, fait évaporer à siccité la liqueur filtrée. Le résidu sec est mis en digestion et bouilli avec une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque. Il se dépose pendant l'ébullition différentes substances, que l'on enlève par filtration à chaud; le liquide clair laisse déposer du vanadate d'ammoniaque, qui est purifié par cristallisations successives. Le vanadate d'ammoniaque, calciné à l'air, donne de l'acide vanadique pur.

Extraction de l'acide vanadique des scories d'affinage du fer.

Selfström, après avoir découvert le vanadium dans le fer de Taberg, reconnut que les scories d'affinage de la fonte contiennent une proportion plus forte de ce nouveau corps que le fer lui-même; il s'est servi de ces scories pour en retirer de l'acide vanadique.

Pour cela, les scories qui se forment lorsque la fonte est convertie en fer malléable sont porphyrisées et mêlées avec de l'azotate de potasse et du carbonate de soude dans les proportions de 1 partie de scories pour 1 partie de nitre et 2 de carbonate de soude. Ce mélange est fortement calciné pendant une heure. On pulvérise la masse refroidie, on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre la liqueur, on sature l'excès d'alcali par l'acide nitrique et on précipite ensuite la liqueur par du chlorure de baryum ou de l'acétate de plomb.

Le précipité produit est composé de vanadate de plomb ou de baryte, de phosphate de ces bases, de silice, de zircone et d'alumine. Pendant qu'il est encore humide, on le décompose par l'acide sulfurique concentré; la liqueur se colore tout de suite en rouge foncé; après avoir fait digérer le mélange pendant une demi-heure, on y ajoute de l'alcool, et on fait digérer à nouveau; il y a formation d'éther (?) et l'acide vanadique est réduit à l'état d'oxyde salifiable, dont la dissolution est bleue. On filtre, on fait évaporer la dissolution bleue, et, lorsqu'elle commence à devenir sirupeuse, on la mêle, dans un creuset de platine, avec un peu d'acide fluorhydrique, pour expulser la silice, qu'il est presque impossible d'éliminer d'une autre manière; on continue l'évaporation à feu nu, et on finit par chasser l'acide sulfurique à la chaleur rouge. Le résidu est de l'acide vanadique impur.

On fond cet acide impur avec du salpêtre, que l'on ajoute par petites portions à la fois; l'acide vanadique s'empare de la potasse et chasse l'acide nitrique. On ajoute du nitrate de potasse jusqu'à ce qu'une petite portion de la matière qu'on laisse refroidir ne soit plus rouge. On peut se servir aussi de carbonates alcalins; mais, quand on emploie du nitre, la zircone et l'alumine restent plus complètement insolubles, pendant que se fait la dissolution du vanadate de potasse.

On dissout ensuite la masse dans l'eau, on filtre et on lave un peu le résidu, qui contient encore du vanadium et ne doit pas être rejeté. Dans le liquide filtré on met un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque, assez gros pour qu'il ne soit pas totalement dissous. A mesure que le sel ammoniac se dissout, on voit se produire un précipité blanc, qui est du vanadate d'ammoniaque insoluble dans une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le phosphate d'ammoniaque reste en dissolution; mais, quand le liquide est alcalin, ainsi qu'il arrive quand on se sert de carbonate pour dissoudre l'acide vanadique, il se précipite toujours un sous-phosphate d'ammoniaque, insoluble dans un liquide alcalin.

Le vanadate d'ammoniaque doit être lavé d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite, pour enlever le chlorhydrate d'ammoniaque, avec de l'alcool à 86 degrés. On le dissout de nouveau dans de l'eau bouillante mêlée avec un peu d'ammoniaque, on filtre, et on laisse cristalliser. C'est de ce sel qu'on retire l'acide ou l'oxyde vanadique, en le chauffant doucement dans des

vases ouverts quand on veut avoir l'acide et dans des vases fermés quand on veut avoir l'oxyde (Berzélius).

Norblad (*Ups. Univ. Ans.*, 1873; *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 64) a retiré des quantités notables d'acide vanadique des scories d'affinage du fer de Taberg, source qui avait déjà été exploitée par Selfström. Il attaque les scories, finement pulvérisées, par de l'acide sulfurique concentré. La dissolution ainsi obtenue est neutralisée par du fer, évaporée à siccité, et la masse obtenue reprise par l'eau. Par cristallisation on enlève la majeure partie du sulfate de fer produit; les eaux mères sont évaporées à siccité et le résidu est calciné avec de l'azotate de potasse. L'oxyde de fer devient insoluble et est séparé par l'eau, qui donne une dissolution encore riche en salpêtre, que l'on peut enlever par cristallisations de la liqueur. Les nouvelles eaux mères obtenues sont traitées par un courant d'acide carbonique. Dans cette dernière opération il se précipite une grande quantité de silice.

Pour précipiter le vanadium à l'état de vanadate d'ammoniaque, on met dans la dissolution des fragments de chlorhydrate d'ammoniaque. Le vanadate d'ammoniaque ainsi produit est purifié par une série de cristallisations et de précipitations par le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel pur est calciné et donne de l'acide vanadique pur.

Bœttger (*Journ. für prakt. Chem.*, t. XC, p. 33) a retiré du vanadium de différents minerais de fer oolithique et particulièrement du minerai de Bastelzeche en fondant ces matières avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre, reprenant la masse calcinée par l'eau bouillante et traitant la solution filtrée par l'azotate de baryte. Le précipité de vanadate de baryte est traité par l'acide sulfurique qui maintient le vanadium en dissolution.

Czudnowicz (*Ann. de Pogg.*, t. CXX, p. 17; *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 298) a trouvé 0,1 pour 100 de vanadium dans le minerai de fer de Haverloh. Pour extraire le vanadium de cette substance, il fond ce minerai avec le tiers de son poids d'azotate de soude, épuise par l'eau bouillante, et fait subir au résidu insoluble le même traitement. Les liqueurs filtrées, préalablement neutralisées par l'acide azotique, sont traitées par le chlorure de baryum. La solution obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur le vanadate de baryte précipité, est traitée par l'ammoniaque en excès, évaporée à siccité et le résidu sec fortement calciné.

G. Witz et F. Osmond (*Compt. rend.*, t. XCV, p. 42) ont extrait des quantités notables d'acide vanadique des scories d'affinage de la fonte obtenues au Creusot. Ces scories sont obtenues dans les traitements par le procédé Bessmer, modifié par Thomas et Gilchrist, et la fonte traitée est fournie par l'oolithe de Mazenay.

Pour extraire le vanadium de ces scories, on les concasse grossièrement et on les abondonne, en excès, au contact de l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, jusqu'à ce que l'acide soit en grande partie saturé et que la solution marque de 36 à 37 degrés Baumé. La dissolution ainsi obtenue contient le vanadium à l'état de tétroxyde de vanadium; elle peut être employée telle quelle pour les besoins industriels.

Pour en extraire de l'acide vanadique, on la neutralise et on l'additionne d'un

acétate alcalin. Il se forme alors un abondant précipité gris-bleuâtre, qui renferme la majeure partie du vanadium à l'état de phosphate de tétroxyde de vanadium mélangé à d'autres matières.

En recommençant le même traitement sur ce précipité, on peut obtenir un nouveau produit à 20 pour 100 de vanadium (calculé comme métal) si la scorie contenait 1,5 pour 100 de ce métal.

Les scories ordinaires qui n'atteignent pas cette teneur peuvent être traitées de la façon suivante : à la dissolution chlorhydrique on ajoute un excès de scorie en poudre, pour neutraliser l'acide libre ; il se forme un précipité entraînant presque tout le vanadium. Ce précipité est traité comme on a traité primitivement les scories.

Pour retirer le vanadium des précipités plus ou moins complexes obtenus par les méthodes précédentes, on grille ces précipités, après dessiccation ; la poudre, d'abord gris clair, prend une teinte jaune-d'ocre ; on la reprend par l'eau ammoniacale, qui donne une solution orangée ; on fait bouillir cette solution jusqu'à décoloration, on la filtre et on en précipite le métavanadate d'ammoniaque à la manière ordinaire.

De 14 kilogrammes de scories on a retiré, de cette façon, 250 grammes de métavanadate d'ammoniaque.

Extraction de l'acide vanadique des grès cuprifères du Cheshire.

Roscoe a retiré des quantités considérables d'acide vanadique des résidus provenant de l'exploitation des grès cuprifères situés dans les couches inférieures du trias dans le canton de Cheshire. Dans l'usine où l'on exploitait ces couches, les minerais destinés à être utilisés et contenant du cobalt, du nickel, du cuivre, étaient broyés et traités par l'acide chlorhydrique ; à la dissolution ainsi obtenue on ajoutait de l'hypochlorite de chaux (*bleaching liquor*) et un lait de chaux, jusqu'à réaction alcaline ; le nickel, le cobalt et une portion du cuivre restaient dans la dissolution, tandis que le plomb, le fer et l'arsenic (ce dernier provenant surtout de l'acide employé), la majeure partie du cuivre et le vanadium étaient précipités. A l'époque où Roscoe a entrepris son travail, les mines d'extraction des minerais étaient abandonnées ; il n'a pu se procurer d'échantillons pour savoir à quel état s'y trouvait le vanadium ; il pense toutefois qu'il devait s'y trouver à l'état de vanadinite.

Les matières ainsi précipitées étaient redissoutes dans les acides, puis traitées par le zinc, pour en précipiter le cuivre ; malgré cette opération, les dissolutions restaient colorées en bleu ; Roscoe constata que cette coloration était due à la présence du vanadium, et en précipitant ces liqueurs il obtint un produit contenant 2 pour 100 de vanadium mélangé de plomb, de fer, de chaux, d'arsenic, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

C'est de ce précipité que Roscoe s'est servi pour retirer l'acide vanadique. Pour cela, environ 150 kilogrammes (*three cwt.*) de cette matière furent desséchés et finement pulvérisés avec environ quatre fois leur poids de charbon. Le mélange fut ensuite fortement chauffé dans un fourneau, toutes portes

fermées, pendant plusieurs jours, de façon à chasser presque tout l'arsenic; la masse restante, ne contenant presque plus de charbon, fut ensuite pulvérisée et mélangée avec le quart de son poids de carbonate de soude et grillée dans un fourneau à réverbère ouvert, de façon à transformer tout le vanadium en vanadates solubles. Le produit de cette nouvelle opération, convenablement lessivé, donna un liquide qui, acidulé par l'acide chlorhydrique, fut traité par l'acide sulfureux de façon à ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, qui était précipité par un courant d'hydrogène sulfuré.

Il est resté, après ce traitement, une solution bleue, qui fut exactement neutralisée par de l'ammoniaque (un excès de ce corps entraînerait la dissolution d'une certaine quantité de vanadium); l'oxyde précipité fut lavé sur des toiles, oxydé par l'acide azotique et la liqueur obtenue évaporée à siccité. Il restait ainsi un résidu d'acide vanadique brut.

Ce résidu fut mis en digestion avec du carbonate d'ammoniaque à chaud de façon à précipiter le fer, l'alumine, le sulfate de chaux, etc.; la liqueur obtenue fut filtrée et concentrée jusqu'à précipitation du vanadate d'ammoniaque.

Ce sel fut lavé au chlorhydrate d'ammoniaque, destiné à le débarrasser des sels de soude, et soumis à un certain nombre de cristallisations.

Pour retirer de ce sel l'acide vanadique pur, on lui fit subir un premier grillage; l'acide vanadique obtenu, redissous dans de l'ammoniaque, abandonnait encore de la silice, des phosphates, etc.; après quelques cristallisations faites dans des vases de platine, le sel obtenu était très pur et sa calcination donnait de l'acide vanadique très pur également.

Extraction de l'acide vanadique des résidus de la pechblende.

Schafarik a retiré de l'acide vanadique des résidus de l'extraction de l'urane à Joachimsthal (Bohême). Wœhler avait fait voir que la pechblende contient des quantités assez notables d'acide vanadique; aussi dans les usines où l'on extrait l'urane, précipite-t-on l'acide vanadique à l'état de tannate d'acide vanadique, qui se trouve mélangé à des tannates terreux, à du molybdène, du tungstène, de l'arsenic et du silicium.

C'est de cette matière que s'est servi Schafarik. Pour cela, la matière desséchée est calcinée avec un mélange de salpêtre et de carbonate de soude; la masse fondue est reprise par l'eau et la dissolution obtenue est précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque. Il se précipite, outre du vanadate d'ammoniaque, du paratungstate d'ammoniaque, qu'on pourrait enlever par cristallisations successives, mais il vaut mieux employer le procédé suivant pour se débarrasser de l'acide tungstique: on prend de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et on fait digérer avec ce corps l'acide vanadique impur, pulvérisé, à une température voisine de l'ébullition, aussi longtemps que la liqueur se colore en rouge. L'acide vanadique reste en dissolution et il se forme un précipité contenant de l'acide tungstique et de l'oxyde de tungstène.

Si l'on a employé pour ces opérations des vases métalliques, on peut y continuer l'évaporation et la calcination du produit. Il vaut mieux réduire le sulfate

d'acide vanadique en sulfate de tétroxyde, par l'addition d'acide oxalique; évaporer la liqueur jusqu'à ce que les vapeurs acides se dégagent; refroidir la matière, séparer par filtration le sulfate d'oxyde de vanadium, laver ce produit à l'alcool et le calciner. Les eaux de lavage permettent d'avoir encore de l'acide vanadique impur, que l'on retire en ajoutant à la liqueur de l'ammoniaque et chauffant ensuite avec de l'acide azotique.

De Hauer s'est servi des mêmes résidus que Schafarik. Il calcine ces matières pour détruire l'acide tannique, reprend la masse fondue par l'eau; la matière non dissoute est calcinée une deuxième fois, fondue avec du salpêtre et reprise encore par l'eau. Les liqueurs obtenues par ces deux opérations sont précipitées par du chlorhydrate d'ammoniaque; il se produit du vanadate d'ammoniaque, qui est purifié par cristallisation ou transformé en bivanadate.

Patera (*Journal für prakt. Ch.*, t. LXIX, p. 118) s'est servi d'un procédé analogue pour retirer le vanadium des résidus du traitement de la pechblende.

Extraction de l'acide vanadique de différentes substances contenant de faibles quantités de ce corps.

H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, t. XLIX, p. 210) a extrait de l'acide vanadique de la beauxite. Pour cela il a traité ce minerai par l'acide chlorhydrique destiné à enlever le carbonate de chaux. La matière qui reste après cette opération, est finement pulvérisée et mélangée à la moitié de son poids de soude solide, légèrement humectée d'eau et calcinée dans une bassine de fonte à la température du rouge sombre. Il reprend, par l'eau, la matière calcinée et obtient une dissolution qui, traitée jusqu'à refus par l'hydrogène sulfuré, laisse précipiter de la silice, de l'alumine, etc., et se colore en rouge. Le vanadium existe dans cette liqueur à l'état de sulfovanadate; on traite cette dissolution soit par de l'acide acétique, soit par de l'acide sulfurique; il se dépose du sulfure de vanadium, qui, calciné à l'air, fournit de l'acide vanadique. H. Sainte-Claire Deville a retiré par ce procédé de l'acide vanadique de différents minerais, entre autres de la cérite, du rutile, etc.

Beauvallet (*Comptes rendus*, t. XLIX, p. 301; *Bull. Soc. ch.*, 1859, p. 406) a retiré des quantités notables d'acide vanadique des argiles de Gentilly en faisant bouillir ces argiles (préalablement calcinées) avec du carbonate de soude et de l'eau. La liqueur filtrée renferme de l'alumine, de la silice et presque tout l'acide vanadique contenu dans l'argile. On la traite par l'acide sulfurique, puis par de l'ammoniaque et ensuite par du sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur filtrée traitée par l'acide acétique abandonne du sulfure de vanadium, qui est grillé à l'air pour être transformé en acide vanadique. On peut aussi faire bouillir la dissolution obtenue avec du chlorhydrate d'ammoniaque aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Il se forme un précipité de silice et d'alumine, que l'on sépare par filtration; on précipite le vanadium par l'acide tannique et le précipité obtenu est calciné à l'air.

Schafarik et Roscoe se sont encore servis, pour préparer l'acide vanadique pur

de l'oxytrichlorure de vanadium : ce corps, décomposé par l'eau, abandonne, sous forme de poudre, de l'acide vanadique ; cet acide est mis en digestion avec de l'acide sulfurique et débarrassé de la petite quantité de silice qu'il peut contenir, par des vapeurs d'acide fluorhydrique ; la liqueur est ensuite amenée à siccité et l'acide vanadique produit est parfaitement pur.

Outre les procédés d'extraction que nous avons donnés, il en existe d'autres qui ont été employés par différents chimistes tant pour extraire que pour reconnaître le vanadium contenu dans différentes substances. Ces procédés rentrent dans ceux que nous avons décrits.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE VANADIQUE

1° ACIDE VANADIQUE ANHYDRE

Quand l'acide vanadique est obtenu par la calcination du vanadate d'ammoniaque à une température inférieure à celle de la fusion de l'acide, il est de couleur rouille, et plus le sel d'ammoniac a été finement pulvérisé, plus la couleur de l'acide est pâle. L'acide ainsi obtenu prend par la trituration la couleur de l'hydrate de sesquioxyde de fer, qui se forme à la surface du fer plongé dans l'eau. Il est sans saveur et sans odeur. Il rougit fortement le papier de tournesol humide.

Quand on le chauffe au rouge, il entre en fusion et donne un liquide fortement coloré. On peut le chauffer à toutes les températures sans qu'il perde de l'oxygène, si on le préserve de l'influence de substances combustibles. Il n'est pas volatil. Fondu, il cristallise par le refroidissement et présente alors un phénomène remarquable. Il se solidifie à une température à laquelle il n'est plus umineux au jour ; mais, du moment où la solidification commence, un cercle lumineux se répand de la périphérie au centre, et la masse reste rouge-feu aussi longtemps que dure la cristallisation. L'acide se contracte beaucoup en se solidifiant. Il est alors d'un rouge jaunâtre et formé entièrement d'aiguilles cristallines entrelacées. L'acide vanadique fondu est translucide sur les bords, et doué d'une couleur jaunâtre. Lorsqu'il est impur (surtout quand il contient des traces d'acide phosphorique, d'après Roscoe), ou qu'il retient des oxydes, il ne cristallise pas et reste noirâtre. S'il contient très peu d'oxydes, il a une couleur brun-violacé et cristallise par refroidissement. Il ne conduit pas l'électricité. Il est peu soluble dans l'eau : une partie d'acide vanadique se dissout dans 1000 parties d'eau.

La densité de l'acide vanadique est, d'après Schafarik, de 3,47 à 3,56. Sa chaleur spécifique est de 0,1622.

D'après Nordenskiöld (*Ann. de Pogg.*, t. CXII, p. 160), les cristaux d'acide vanadique fondu sont des aiguilles orthorhombiques présentant les faces g^1, h^1, m, e^1. Angles $mm = 138°4'$; $e^1e^1 = 92°24'$.

L'électrolyse de l'acide vanadique fondu donne naissance à du tétroxyde de vanadium.

Chauffé avec du charbon, il est transformé en trioxyde de vanadium. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se laisse également réduire, mais pas au delà du trioxyde. Le potassium et le sodium le réduisent, mais la réduction n'est jamais complète : le produit qui reste après l'opération paraît être un mélange des différents oxydes.

L'acide vanadique est facilement réduit à l'état de tétroxyde. L'acide nitrique rouge, l'acide sulfureux, différents acides organiques (acide oxalique, citrique, tartrique, etc.), l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, le sucre, etc., opèrent cette réduction, à une chaleur modérée. L'acide chlorhydrique le dissout en prenant une couleur orangée; mais peu après il se dégage du chlore, et le liquide jouit de la propriété de dissoudre l'or et le platine.

L'acide vanadique fondu au chalumeau, sur un morceau de charbon, laisse une masse compacte, couleur de plombagine, qui est du tétroxyde de vanadium. Avec le sel de phosphore, il donne un verre d'un beau vert, qui paraît brun tant qu'il est chaud. Avec le borax il donne égalemeut un verre vert. Par cette réaction, le vanadium ressemble au chrome; mais la couleur verte produite par le vanadium peut être changée en jaune dans la flamme d'oxydation : ce qui n'a pas lieu pour le chrome.

2° HYDRATES DE L'ACIDE VANADIQUE

On a décrit deux hydrates de l'acide vanadique, que l'on a appelés, par suite d'un parti pris systématique à vouloir retrouver pour le vanadium toutes les propriétés du phosphore, acide pyro- et acide méta-vanadique. L'étude de ces hydrates toutefois n'est pas assez certaine pour qu'on puisse en conclure quelque chose de bien net.

ACIDE PYROVANADIQUE ($VO^5,2HO$)

De Hauer (*Sitzungb. der math. nat. Chem. der kais. Akad. der Wiss.*, t. XXI, p. 353; *Journal für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 324; *Rép. de chimie pure*, 1860, p. 209) a obtenu un précipité brun ressemblant à l'hydrate de sesquioxyde de fer, en traitant la dissolution d'un bivanadate quelconque (d'ammoniaque, de soude, de chaux, de baryte, de strontiane ou de magnésie) par l'acide azotique. Ce précipité retient toujours une certaine quantité de base (on a peut-être un vanadate très acide). Il n'a la composition indiquée que lorsqu'il vient d'être préparé. Mis dans une atmosphère sèche (en présence de l'acide sulfurique), il perd la moitié de l'eau qu'il contient.

ACIDE MÉTAVANADIQUE (VO^5,HO)

Cet acide s'obtient à l'état amorphe, quand on laisse l'hydrate précédent dans

une atmosphère sèche. Gerland (*Chem. News.*, t. XXVII, p. 92 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIX, p. 501) l'a préparé en paillettes, brillantes, d'un jaune d'or ou d'un jaune-orange, au moyen du vanadate de cuivre obtenu par l'action du vanadate d'ammoniaque sur le sulfate de cuivre. Quand on fait bouillir ce sel en présence d'acide sulfureux, il se forme bientôt des cristaux jaunes, brillants, d'apparence homogène, mais renfermant, outre de l'acide vanadique, du cuivre et de l'acide sulfureux. Traités de nouveau, à l'ébullition, par une dissolution d'acide sulfureux pur, ils se transforment en un mélange de cristaux bruns et de cristaux jaune-orangé; les cristaux bruns sont dissous par l'acide sulfureux ; les cristaux jaunes demeurent inattaqués. Ils constituent l'acide métavanadique, qui ne varie pas de poids même à 130 degrés et qui, au rouge sombre, perd son eau et laisse l'acide vanadique anhydre. L'acide sulfureux et l'ammoniaque ne l'attaquent que difficilement. Le carbonate de soude ne le dissout qu'après une ébullition prolongée.

Quand on précipite le sulfate de cuivre par le métavanadate d'ammoniaque, la liqueur, filtrée et évaporée, donne le même hydrate, mais aussi du cuivre que l'on peut enlever par l'acide sulfureux.

Gerland (*Deut. Ges. Ber.*, t. IX, p. 872) a encore obtenu ce corps en précipitant du sulfate de cuivre contenant un excès de chlorhydrate d'ammoniaque par du vanadate d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé restât persistant. On chauffe alors, pendant quelques heures, à la température de 75 degrés. Il se dépose des paillettes jaune d'or, dont l'éclat et la couleur varient avec la quantité de vanadate de cuivre qui s'est déposé en même temps que l'acide. On peut le purifier par l'acide sulfurique et par l'acide sulfureux.

La dialyse et l'évaporation des dissolutions d'acide vanadique dans l'eau fourniraient, d'après Gerland, un corps semblable, mais amorphe.

D'après Guyard (*Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 356), les matières précédentes, employées dans les arts à la place d'or en coquille, sous le nom de *bronze de vanadium*, ne sont autre chose qu'un vanadate d'ammoniaque. Gerland avait déjà trouvé de l'ammoniaque dans ce corps, mais en petites quantités. Il ressemble du reste au trivanadate d'ammoniaque décrit par Norblad. Calciné en vase clos, il ne donne pas de l'acide vanadique, mais une matière noire infusible (probablement un mélange d'oxydes et d'azotures).

Guyard décrit sous le nom d'acide métavanadique une poudre veloutée, de couleur brun-rouge, obtenue en chauffant à 80 degrés un vanadate alcalin avec de l'acide azotique.

COMBINAISONS DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC LES ACIDES

L'acide vanadique se dissout facilement dans les acides et donne des liqueurs jaunes ou rouges. La saveur de ces corps, que Berzélius considère comme de véritables sels, est fortement astringente, comme celle des sels de sesquioxyde de fer, et en même temps aigrelette. Les sels neutres dissous dans l'eau et soumis à l'évaporation, à chaud, déposent, lorsqu'ils sont arrivés à un certain degré de concentration, une masse d'un rouge-brun, non cristallisée, qui est une

espèce de sous-sel. A l'air ces dissolutions verdissent peu à peu, probablement par suite d'une réduction que subit l'acide vanadique en présence des matières organiques. Le zinc, le cadmium, l'amalgame de sodium réduisent les dissolutions de l'acide vanadique dans les acides. Il se forme d'abord une coloration verte, puis bleue, et à ce moment le vanadium est à l'état de tétroxyde; il y a ensuite production d'une coloration verte et le vanadium se trouve à l'état de trioxyde; la réduction peut être plus complète et il y a formation d'un sel de vanadyle ou bioxyde de vanadium, coloré en violet ou de couleur lavande. Le magnésium ne peut produire la réduction de l'acide vanadique que jusqu'au composé VO^3, le trioxyde. L'hydrogène sulfuré, l'acide chlorhydrique à l'ébullition, l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide azoteux, les acides acétique, oxalique, citrique, tartrique; le sucre, la glucose, les alcools éthylique et méthylique, etc., ramènent dans ces dissolutions l'acide vanadique à l'état de tétroxyde de vanadium et donnent des dissolutions bleues. Les alcalis fournissent avec eux un précipité couleur de rouille, précipité qui se redissout dans un excès d'alcali. Le sulfhydrate d'ammoniaque y produit un précipité de sulfure de vanadium soluble dans un excès de réactif et donnant une liqueur rouge-brun. Le cyanure jaune donne avec eux un précipité vert; le tannin les colore en noir-bleuâtre et les liqueurs concentrées paraissent opaques; les dissolutions étendues sont colorées en un beau bleu.

SULFATES D'ACIDE VANADIQUE

SULFATE NEUTRE ($VO^5,3SO^3$)

Pour obtenir ce sel, Berzélius dissout l'acide vanadique dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau et chauffe légèrement la dissolution, de façon à évaporer, à la plus basse température, l'excès d'acide sulfurique. Lorsque la masse ne fume plus, on la laisse refroidir. Le sulfate reste sous la forme de paillettes cristallisées, d'un brun rougeâtre. Il est fortement déliquescent et il se convertit en peu d'heures en un sirop rouge et transparent, que l'on peut étendre d'eau ou d'alcool anhydre, sans qu'il se trouble. Chauffée jusqu'à l'ébullition, la dissolution de ce corps dépose une masse rouge, qui est un sous-sel. La partie liquide, évaporée, donne une masse sirupeuse.

SULFATE BASIQUE ($VO^5,2SO^3$)

On obtient un sous-sel double quand on dissout le sulfate de tétroxyde de vanadium dans l'acide nitrique et qu'on fait évaporer la dissolution jusqu'à siccité. Il reste une masse rouge déliquescente, dont la dissolution dans l'eau est presque entièrement incolore (Berzélius).

Fritsche (*Petersb. Akad. Bull.*, t. IX, p. 199) obtient un sulfate basique de vanadium cristallisé en dissolvant l'hydrate d'acide vanadique, finement pulvé-

risé, dans 20 parties d'acide sulfurique chauffé à 100 degrés. On chauffe rapidement la liqueur ; l'acide sulfurique se volatilise en partie et il se forme un précipité cristallin, de couleur jaune-orangé, formé de petits prismes microscopiques très nets. On les lave à l'acide sulfurique et on les fait égoutter sur de la porcelaine dégourdie, en présence d'acide sulfurique. Ces cristaux sont très stables dans une atmosphère sèche.

SULFATE DOUBLE D'ACIDE VANADIQUE ET DE POTASSE ($KO,SO^3 + VO^5,3SO^3$)

Berzélius a obtenu ce sel en mélangeant du vanadate de potasse avec un peu d'acide sulfurique et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée; il se dépose des grains d'abord rouges, puis incolores, et enfin jaunes, formés d'aiguilles cristallines microscopiques. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

NITRATE D'ACIDE VANADIQUE

L'acide nitrique étendu dissout fort peu d'acide vanadique, il le colore en jaune pâle. Par l'évaporation spontanée de cette liqueur, on obtient une masse rouge, qui cède à l'eau encore un peu de nitrate d'acide vanadique (Berzélius).

PHOSPHATE D'ACIDE VANADIQUE ($VO^5,3PhO^5$)

Berzélius a obtenu ce sel en dissolvant le phosphate de tétroxyde de vanadium dans l'acide nitrique. La liqueur obtenue est évaporée jusqu'à ce qu'elle soit fortement colorée en rouge et qu'elle commence à répandre des fumées d'acide nitrique, ensuite on la laisse refroidir lentement.

Le phosphate d'acide vanadique se dépose peu à peu sous forme de petits cristaux grenus d'un jaune-citron. L'eau mère, devenue incolore, donne encore une nouvelle quantité de phosphate, lorsqu'on l'évapore. Le sel jaune est peu soluble dans l'eau et peut être débarrassé de l'acide nitrique par le lavage. Il contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd à 100 degrés; il devient alors d'un jaune-paille. La solution dans l'eau est jaune. Lorsqu'on dissout l'acide vanadique dans l'acide phosphorique, on obtient une dissolution rouge, qui donne par l'évaporation une masse rouge déliquescente.

PYROPHOSPHATE D'ACIDE VANADIQUE

Guyard décrit sous ce nom une combinaison d'acide vanadique et d'acide phosphorique vitreux obtenue par la fusion de l'acide vanadique et de l'acide phosphorique vitreux. Il se produit un verre légèrement jaunâtre, totalement so-

luble dans l'eau. Quand cette matière renferme des traces de tétroxyde, il est vert d'urane.

PHOSPHATE DOUBLE D'ACIDE VANADIQUE ET DE SOUDE

Berzélius a obtenu ce sel double en mêlant ensemble du phosphate et du vanadate de soude et ajoutant un peu d'acide acétique; la dissolution donne par l'évaporation de petits cristaux mamelonnés, d'un jaune-citron, composés d'aiguilles fines entrelacées. Il se dissout lentement dans l'eau et on peut le débarrasser de l'eau mère par le lavage.

COMBINAISON DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET L'ACIDE SILICIQUE ($2PhO^5,2VO^5,3SiO^2,6HO$)

Ce composé a été observé par Berzélius, dans la purification de l'acide vanadique tel qu'on l'extrait des scories d'affinage du fer. On voit dans cette opération souvent se former de petites écailles cristallines jaunes, qui brillent dans le liquide quand on le remue.

Pour produire ce sel artificiellement, on mêle ensemble du phosphate, du vanadate et du silicate de soude, et l'on ajoute au mélange, de l'acide nitrique en excès, qui dissout le tout ; on évapore ensuite presque à siccité et on délaye le résidu jaune grumeux qui reste, dans de l'eau ; la combinaison se présente alors sous forme de paillettes jaune-citron très légères. On recueille ces cristaux sur un filtre, on les lave deux ou trois fois sur le filtre avec de l'eau froide, car ils se dissolvent facilement dans l'eau chaude ; on les exprime et on les sèche. Cette combinaison, dissoute dans l'eau, cristallise de nouveau en paillettes lorsqu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Elle verdit facilement sous l'influence des agents réducteurs et elle contient de l'eau de cristallisation, qu'elle perd à une température peu élevée en prenant une couleur jaune-paille. Elle ne fond point à la chaleur rouge. Elle contient :

PhO^5	30,0
VO^5	39,0
SiO^2	19,5
HO	11,5

Pour la décomposer, on la traite par le carbonate d'ammoniaque, qui laisse la silice insoluble. L'acide vanadique s'unit avec avidité à l'acide silicique ; car l'acide vanadique contenant de la silice se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sans que la silice soit précipitée. Il n'y a d'autre moyen de débarrasser l'acide vanadique de la silice que de traiter le mélange des deux corps, alternativement par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique. Les alcalis dissolvent l'acide vanadique silicifère et pendant l'évaporation le liquide se prend souvent en une masse gélatineuse. La silice séparée, par un carbonate

alcalin, de l'acide vanadique, est dans le même état de solubilité que celle précipitée, par l'eau, du fluorure de silicium. Cette silice contient de l'acide vanadique, qu'on ne peut lui enlever qu'à l'aide d'un sulfure alcalin. (Berzélius).

ARSÉNIATE D'ACIDE VANADIQUE ($VO^5,3AsO^5$)

L'arséniate de tétroxyde de vanadium, traité par l'acide nitrique, donne un sel jaune-citron, qui se comporte exactement comme le fait le phosphate d'acide vanadique (Berzélius).

BORATE D'ACIDE VANADIQUE

En faisant fondre ensemble de l'acide borique et de l'acide vanadique, Guyard a obtenu un verre jaunâtre, quelquefois verdâtre, qui est totalement soluble dans l'eau. La dissolution abandonnée à elle-même donne naissance à des cristaux ; cependant cette combinaison est peu stable et elle abandonne facilement de l'acide borique.

VANADATES

L'acide vanadique peut se combiner aux bases dans différentes proportions. Les principaux types de sels qu'il donne, ceux dont l'étude a été faite d'une façon sûre et dont les analyses ont été vérifiées, correspondent aux types suivants :

$3RO,VO^5$..........	orthovanadates.
$2RO,VO^5$..........	pyrovanadates
RO,VO^5............	métavanadates.
$RO,2VO^5$........	bivanadates.
$RO,3VO^5$..........	trivanadates.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES VANADATES

ORTHOVANADATES

Chauffé avec les carbonates alcalins, l'acide vanadique peut expulser, à des températures élevées, 3 équivalents d'acide carbonique pour 1 équivalent d'acide vanadique, comme l'acide phosphorique. On obtient ainsi des sels qu'on a appelés *orthovanadates*. Ces sels ne présentent aucune stabilité. Ils se décomposent spontanément quand on les laisse en présence de l'eau ou qu'on leur ajoute une trace d'acide. Parmi les orthovanadates stables, le seul qui ait été un peu étudié est l'orthovanadate de soude :

$$3NaO,VO^5,16HO.$$

Voici les principales réactions auxquelles donnent naissance les orthovanadates :

Ces sels, fraîchement préparés, précipitent les *sels de chaux* en donnant naissance à un mélange de pyrovanadate de chaux et de chaux.

Les *sels de thallium* sont précipités en jaune clair par les orthovanadates.

Les *sels de protoxyde de fer* donnent un précipité gris foncé.

Les *sels de sesquioxyde de fer* fournissent un précipité brun-jaunâtre, gélatineux, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique.

Les *sels d'alumine* fournissent un précipité gélatineux jaune clair, soluble dans un excès de réactif; la dissolution obtenue est précipitée par l'ébullition et donne une matière bleue.

Les *sels de manganèse* donnent un précipité brun-jaunâtre, d'apparence cristalline.

Les *sels de zinc* précipitent les dissolutions en donnant une matière blanche, gélatineuse.

Les *sels de nickel* donnent un précipité jaune-serin, cristallin.

Les *sels de cobalt* donnent un précipité gélatineux, brun-grisâtre.

Les *sels de cuivre* donnent un précipité vert-pomme.

Les *sels d'oxyde de mercure* donnent un précipité jaune-orangé.

Les *sels de plomb* (l'acétate) donnent un précipité blanc d'orthovanadate de plomb.

L'*azotate d'argent* neutre donne un précipité d'orthovanadate d'argent rouge-orangé.

PYROVANADATES

Les différents vanadates contenant 2 équivalents de base et appelés pyrovanadates, sont également peu stables. Ainsi le pyrovanadate de soude :

$$2NaO,VO^5,18HO,$$

est décomposé par l'acide carbonique en métavanadate et en carbonate de soude. Les réactions de ces sels sont à peu près celles des orthovanadates, seulement les sels de baryte et les sels de chaux donnent avec eux des précipités blancs stables. L'acétate de plomb donne avec eux un précipité jaune clair de pyrovanadate de plomb basique; l'azotate d'argent neutre, un pyrovanadate d'argent jaune clair.

MÉTAVANADATES

Les métavanadates sont plus stables que les sels précédents. Le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est, pour ces sels, de 5 à 1. Les métavanadates alcalins s'obtiennent par la dissolution, dans les alcalis, de l'acide vanadique ou par l'action de l'acide carbonique sur les pyrovanadates. Leurs

dissolutions aqueuses saturées peuvent être réduites au cinquième ou au dixième du volume primitif, sans qu'il s'en précipite rien. Le chlorhydrate d'ammoniaque en morceaux précipite de ces dissolutions du métavanadate d'ammoniaque. Les sels alcalins sont très solubles. Le sel de magnésie est aussi fort soluble, celui de chaux un peu moins, celui de strontiane moins encore, et celui de baryte très peu. Les métavanadates métalliques ont été peu étudiés.

Les réactions des métavanadates sont à peu près celles des orthovanadates, sauf que les sels de cuivre fournissent avec eux un précipité *jaune clair*, pulvérulent et cristallin.

BIVANADATES

Les bivanadates alcalins s'obtiennent en ajoutant de l'acide acétique aux dissolutions des métavanadates jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve plus, laissant évaporer les dissolutions à la température ordinaire ou les évaporant à une température qui ne soit pas trop élevée. Ils sont de couleur orangée ou jaune, solubles dans l'eau, qu'ils colorent beaucoup. Pour redissoudre ces corps, il faut plus d'eau que celle que renfermait leur dissolution, avant leur séparation. Les sels métalliques obtenus par double décomposition avec ces corps sont en général solubles. Quand on fait bouillir les dissolution des bivanadates avec de l'acide oxalique, il se forme des dissolutions bleues, mais l'ammoniaque ne précipite pas de ces liqueurs tout le vanadium. Ces dissolutions bouillies avec de l'acide azotique, même en excès, se colorent en vert.

TRIVANADATES

Ces sels sont peu connus.

Propriétés communes aux vanadates.

Les vanadates, en général, sont peu solubles dans l'alcool. Avec les dissolutions de noix de galle ils donnent au bout de quelque temps une liqueur noire comme de l'encre. En présence des sels d'aniline ils sont ramenés à l'état de sels de tétroxyde, et il y a formation de noir d'aniline. Quand on ajoute du chlorate de potasse au mélange précédent, on peut transformer des quantités considérables de chlorhydrate d'aniline en noir d'aniline. Le chlorate de potasse semble ramener constamment le sel de tétroxyde de vanadium en sel de pentoxyde ou d'acide vanadique, qui semble agir comme oxydant. Cette propriété est utilisée en teinture.

VANADATES DE POTASSE

ORTHOVANADATE DE POTASSE

Norblad a cherché à démontrer l'existence de ce sel en déterminant la quantité d'acide carbonique expulsée pendant la fusion d'un mélange de carbonate de potasse sec et d'acide vanadique anhydre. Mais les résultats auxquels il est arrivé sont peu concluants.

PYROVANADATE DE POTASSE ($2KO,VO^5,3HO$)

Norblad a obtenu ce sel en faisant bouillir une dissolution de métavanadate de potasse avec de la potasse caustique jusqu'à ce que ce liquide eût été amené à consistance sirupeuse. Quand on laisse cette dissolution en présence de l'acide sulfurique, il se forme des cristaux monocliniques ayant de 3 à 6 millimètres de long, très durs, et s'attachant fortement aux vases dans lesquels s'est produite la cristallisation. Ce sel est déliquescent. Il perd un équivalent d'eau en présence de l'acide sulfurique, un deuxième à 100 degrés et le dernier à la température de 350 degrés seulement. Le sel fondu donne une masse blanche, d'aspect nacré, très soluble dans l'eau. Ce sel est insoluble dans l'alcool.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
KO	44,34	44,06	»	»
VO^5	42,96	42,75	41,49	41,23
HO	12,70	12,62	13,75	13,37

MÉTAVANADATES DE POTASSE

1° MÉTAVANADATE ANHYDRE (KO,VO^5)

Berzélius a obtenu ce sel en dissolvant l'acide vanadique dans la potasse caustique. La dissolution incolore donne, par évaporation spontanée, une masse sirupeuse, qui bientôt se prend en une masse saline et qui finit par devenir opaque et d'un blanc terne. Ce sel se dissout lentement dans l'eau froide, de sorte qu'on peut le laver à l'eau, pour le débarrasser de l'excès de potasse; après lavage il a l'aspect d'une terre blanche.

Norblad, pour préparer ce sel, fait dissoudre l'acide vanadique dans une dissolution chaude et concentrée de potasse caustique, filtre la liqueur obtenue, s'il est nécessaire, pour la débarrasser des oxydes qu'elle peut contenir et y ajoute de l'acide acétique étendu. Il se forme un précipité orangé, qui se redis-

sout par l'agitation. On continue à ajouter de l'acide acétique jusqu'à ce que la dissolution devienne rouge-orangé. On fait ensuite bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit décolorée ; on rajoute de l'acide acétique jusqu'au moment où la coloration orangée apparaît de nouveau. Ces opérations sont répétées de façon que la liqueur garde, après un certain temps d'ébullition, une coloration jaune. On fait alors évaporer doucement la dissolution. Il se produit des cristaux, les uns incolores, les autres légèrement teintés de rouge, dont les faces sont gauches et, en général, peu nettes. Ils ressemblent aux cristaux du sel correspondant d'ammoniaque. Ces cristaux, par cristallisations successives, peuvent être obtenus incolores. A 100 degrés ils sont colorés, même sous l'eau mère ; à une température supérieure, ils deviennent de couleur rouge brique.

Le métavanadate anhydre de potasse est facilement fusible en un liquide jaune, transparent, qui par le refoidissement devient blanc et prend l'aspect de la stéarine. Il est insoluble dans l'alcool.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
KO	34,05	34,21	»	»
VO^5	65,95	65,58	64,52	65,92

MÉTAVANADATE DE POTASSE HYDRATÉ (KO,VO^5,HO)

Norblad a obtenu ce sel : 1° en traitant la dissolution dans l'eau du bivanadate d'ammoniaque par la potasse à chaud, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque eût été expulsée par l'ébullition, et que la liqueur fût devenue incolore, et faisant évaporer la dissolution en présence de l'acide sulfurique ; 2° en fondant l'acide vanadique avec un excès d'azotate de potasse et faisant cristalliser la dissolution du mélange obtenu. On obtient de cette façon des cristaux incolores, très déliés et flexibles, groupés en amas globulaires chatoyants. Ils perdent leur eau à 110 degrés et présentent alors tous les caractères du métavanadate anhydre.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.			
KO	30,13	30,41	30,76	»	»
KO^5	58,37	58,45	57,30	»	»
HO	11,30	11,68	11,66	11,67	11,71

BIVANADATES DE POTASSE

BIVANADATE DE POTASSE A 4 ÉQUIVALENTS D'EAU ($KO,2VO^5,4HO$)

Ce sel peut s'obtenir en combinant le métavanadate de potasse à l'acide vanadique, soit par la voie sèche, soit par la voie humide ; mais il vaut mieux employer le procédé suivant :

On dissout le vanadate neutre de potasse, qui peut même contenir un excès d'alcali, et on ajoute à la dissolution une quantité d'acide acétique concentré plus grande que celle qui est nécessaire pour saturer la moitié de l'alcali, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur prend une coloration rouge foncé persistante. Il se produit, quand la liqueur est saturée à chaud, par refroidissement, une croûte cristalline jaune-orangé qui recouvre les parois des vases employés. On peut faire recristalliser ce sel en le dissolvant dans l'eau tiède et non dans l'eau bouillante, qui le décompose. Il se forme dans ce cas de beaux prismes rhombiques. On peut conserver ce sel à l'air. Il perd toute son eau seulement à 200 degrés et donne par la fusion un liquide rouge foncé. Pendant son refroidissement le sel fondu cristallise et reste coloré en rouge-brun. Il est alors presque insoluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide (Berzélius, Norblad).

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.	
KO	17,73	19,70	»
VO^5	68,72	67,56	67,62
HO	13,55	13,78	13,66

BIVANADATE DE POTASSE A 3 ET 1/2 ÉQUIVALENTS D'EAU $[2(KO,2VO^5),7HO]$

Les dissolutions étendues du sel précédent abandonnent d'abord le sel à 4 équivalents d'eau, puis des cristaux jaunes, brillants, qui se présentent en lamelles minces. Ces lamelles se produisent encore quand on traite les eaux mères du sel précédent par l'alcool. Dans ce cas il se produit un amas considérable de cristaux jaunes groupés ensemble, et la précipitation du sel est complète la dissolution devient incolore. On lave ces cristaux à l'alcool, on les fait chauffer au bain-marie pour chasser l'alcool interposé entre les cristaux, et on les redissout dans de l'eau chauffée à 60 ou 70 degrés. La dissolution ainsi obtenue, abandonnée à elle-même, fournit de petites lamelles très minces; ces lamelles, abandonnées pendant quelques semaines dans leur eau mère, se convertissent en gros cristaux, dont la couleur est celle du bichromate de potasse. Ces cristaux paraissent, sous de certaines incidences, couleur d'or; quand on les redissout dans l'eau tiède, ils reproduisent les petites écailles minces qui ont servi à les former (Berzélius, Norblad).

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.	
KO	18,04	18,60	»
VO^5	69,90	69,28	»
HO	12,06	12,06	12,05

TRIVANADATES DE POTASSE

I. TRIVANADATE ANHYDRE ($KO,3VO^5$)

Norblad a obtenu ce sel en chauffant au bain-marie la dissolution, dans l'eau, du bivanadate. La liqueur devient jaune, il se dépose une grande quantité de petites lamelles dorées, pendant que le métavanadate qui se produit reste en dissolution. On a :

$$2(KO,2VO^5) = KO,3VO^5 + KO,VO^5.$$

Les cristaux de trivanadate produit sont presque insolubles dans l'eau; ils fondent au rouge et la matière fondue se prend, par refroidissement, en un amas cristallin brun-rougeâtre, fortement adhérent aux parois des creusets.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.	
KO	14,68	13,95	15,53
VO^5	85,32	85,39	84,60

TRIVANADATE DE POTASSE HYDRATÉ ($KO,3VO^5,6HO$)

Norblad a obtenu une seule fois ce sel comme produit accessoire, dans la préparation du bivanadate de potasse, sous la forme d'une masse cristalline bleuâtre. Ce composé, formé de prismes microscopiques, est insoluble dans l'eau. Il perd la totalité de son eau de cristallisation entre 300 et 350 degrés, et fond au rouge; la masse fondue se transforme, par refroidissement, en une masse cristalline bleuâtre.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
KO	12,56	12,47	»	»
VO^5	73,04	72,04	72,62	»
HO	14,40	14,81	14,88	14,99

VANADATES D'AMMONIAQUE

MÉTAVANADATE D'AMMONIAQUE (AzH^4O,VO^5)

Ce sel est de tous les vanadates celui qui mérite le plus d'être connu, parce qu'il sert de point de départ pour obtenir tous les composés du vanadium On le prépare en mettant du sel ammoniac en morceaux dans la dissolution aqueuse

d'un vanadate alcalin quelconque. Le vanadate d'ammoniaque se précipite sous la forme de petits grains cristallins ou d'une poudre blanche. Norblad a obtenu quelques cristaux assez gros et présentant l'aspect du métavanadate de potasse anhydre. Le vanadate d'ammoniaque se précipite, même avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque; mais ce n'est qu'avec une solution saturée de ce dernier sel que presque la totalité de l'acide vanadique se précipite. La précipitation est encore plus complète quand on ajoute à la liqueur de l'alcool.

Le précipité de vanadate d'ammoniaque est lavé d'abord avec une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'alcool faible, qui dissout seulement le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel, séché à une température inférieure à 30 degrés, se présente sous la forme d'une poudre blanche. A une température plus élevée il se colore légèrement en jaune en perdant un peu de sa base. Il est peu soluble dans l'eau froide, qui s'en sature fort lentement; mais il se dissout mieux dans l'eau bouillante. D'après Guyard, son maximum de solubilité a lieu à la température de 70 degrés. Quand on chauffe sa dissolution, même en flacons presque pleins et bouchés, elle se colore en rouge. Berzélius pense que ce changement de coloration n'est pas dû à la présence d'un vanadate plus acide.

Pour purifier ce sel par des cristallisations répétées, il faut ajouter un peu d'ammoniaque à l'eau bouillante dans laquelle on le dissout; la solution reste incolore et elle cristallise mieux par refroidissement.

Quand on chauffe le sel solide, il se colore en perdant de l'ammoniaque, passe du jaune-citron au brun foncé, puis devient couleur de rouille. Quand on le calcine rapidement, il dégage de l'ammoniaque et donne naissance à une série de composés plus ou moins complexes suivant la manière dont on a mené l'opération. Il se forme du trioxyde, du tétroxyde, de l'azoture de vanadium, de l'acide vanadique. Quand on le calcine longtemps à l'air ou dans un courant d'oxygène, on n'obtient que de l'acide vanadique pur.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (moyenne). Berzélius.	Trouvé (moyenne). Roscoe.
AzH^4O	22,18	»	»
VO^5	77,82	77,59	77,75

BIVANADATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,2VO^5,4HO$)

Ce sel a été obtenu par Berzélius, en saturant une dissolution d'ammoniaque avec de l'acide vanadique. Les deux corps sont mis dans un vase fermé et légèrement chaud. Quand la dissolution est faite, on abandonne la liqueur à elle-même, ou bien, d'après Guyard, on l'évapore à une température qui ne dépasse pas 60 degrés.

De Hauer (*Wien. Akad. Ber.*, t. XXI, p. 337) l'obtient en ajoutant à une dissolution presque bouillante de métavanadate d'ammoniaque, de l'acide acétique, jusqu'à ce que le précipité, d'abord foncé, soit redissous. Par refroidisse-

ment de la liqueur, il se forme des cristaux rougeâtres, peu nets en général. Quand on abandonne à elle-même la dissolution de ce sel dans l'eau, il se produit de beaux cristaux transparents de couleur rougeâtre.

Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qui le précipite de ses dissolutions aqueuses sous la forme d'une poudre jaune-citron.

Analyse.	Calculé.	Trouvé. De Hauer.	Trouvé. Norblad.
—	—	—	—
AzH^4O	10,64	9,18	10,64
VO^5	74,64	75,46	74,35
HO	14,72	»	»

TRIVANADATES D'AMMONIAQUE

TRIVANADATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE ($AzH^4O,3VO^5$)

Ce sel a été obtenu par Norblad, au moyen du bivanadate d'ammoniaque. Ce sel, bien débarrassé de l'alcool qui a servi à le précipiter, est dissous à une douce température dans l'eau tiède et chauffé au bain-marie. Il se produit un dépôt jaune d'or, formé de tables rhombiques, tout à fait analogue à l'acide métavanadique de Gerland. Les eaux mères restent colorées en jaune et retiennent du vanadate neutre. On a :

$$2(AzH^4O,2VO^5) = AzH^4O,3VO^5 + AzH^4O,VO^5.$$

Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.			
—	—				
AzH^4O	8,68	8,79	8,79	8,48	8,58
VO^5	91,32	91,20	91,21	»	»

TRIVANADATE A 6 ÉQUIVALENTS D'EAU ($AzH^4O,3VO^5,6HO$)

Ce sel a été obtenu par de Hauer, mais n'a pu être reproduit par Norblad. Il s'est produit dans les eaux mères de la préparation du bivanadate, sous forme de très gros cristaux rouges, assez solubles. Ce sel est assez stable et ne perd l'eau et l'ammoniaque qu'il renferme, qu'à une température assez élevée.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.		
—	—			
AzH^4O	7,35	8,26	6,93	»
KO^5	77,39	77,61	76,89	77,16
HO	15,26	»	»	»

VANADOTUNGSTATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,3VO^5,TuO^3,6HO$)

Rammelsberg (*Deut. Ges. Ber.*, t. I, p. 161; *Jahr. Ber.*, 1868, p. 226) a trouvé ce corps en traitant du vanadate de soude du commerce, par l'acide acétique, jusqu'à coloration rouge foncé et laissant évaporer la dissolution à la température ordinaire. Ce sel se présente sous la forme de très beaux cristaux cubo-octaédriques de couleur brun-noirâtre. Quand on le chauffe, il perd de l'eau et de l'ammoniaque et laisse un résidu fondu, de couleur brune.

Analyse.	Calculé.	Rammelsberg. Trouvé.	
AzH^4O	5,54	5,76	»
VO^5	58,29	59,75	60,18
TuO^3	24,68	23,41	»
HO	11,49	11,08	»

VANADATES DE SOUDE

ORTHOVANADATE DE SOUDE ($3NaO,VO^5,32HO$)

Quand on fait fondre de l'acide vanadique avec du carbonate de soude, il se produit, d'après Czudnowicz (*Ann. de Pogg.*, t. CXX, p. 34) et d'après Roscoe, expulsion, pour 1 équivalent d'acide vanadique employé, de 3 équivalents d'acide carbonique.

Roscoe a constaté que le mélange de l'acide vanadique et du carbonate de soude employés dans le rapport de 1 à 3, comme équivalents, donne une matière facilement fusible d'abord ; elle devient, au fur et à mesure de l'expulsion de l'acide carbonique, plus pâteuse, et ce n'est qu'à la chaleur du chalumeau que la totalité de l'acide carbonique est expulsée et que la masse redevient liquide. Par refroidissement, il se forme une matière d'abord vert foncé, puis jaune et enfin très blanche et d'aspect cristallin. Elle est fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Pour la dissoudre, il faut éviter d'employer de l'eau chaude, au sein de laquelle il se produit une décomposition, et se servir de la plus petite quantité d'eau froide possible. La dissolution aqueuse, très concentrée, est mise en présence d'un excès d'alcool concentré ; il se produit deux couches : une couche supérieure formée d'alcool étendu ; une couche inférieure contenant le sel. Au bout de quelques heures de repos, la couche inférieure se solidifie et il se forme un agrégat de cristaux allongés. On lave ces cristaux avec un peu d'alcool et on les fait sécher sur de la porcelaine dégourdie, en présence d'acide sulfurique.

Ce sel est peu stable. Sa solution aqueuse se décompose à la température ordinaire à l'air ou dans une atmosphère d'acide carbonique. Une élévation de

température produit facilement sa décomposition. La liqueur devient alcaline et il se produit du pyrovanadate de soude. On a :

$$3NaO,VO^5 + HO = 2NaO,VO^5 + NaO,HO.$$

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé (moyenne).
Na	14,61	13,80
V	10,86	10,86
O	13,56	»
HO	60,97	60,44

PYROVANADATE DE SOUDE ($2NaO,VO^5,18HO$)

Roscoe a obtenu ce sel, comme produit de la décomposition, par l'eau, de l'orthovanadate de soude. Il l'a préparé aussi en faisant fondre de l'acide vanadique et du carbonate de soude dans le rapport, comme équivalents, de 1 à 2. En reprenant par l'eau la masse cristalline obtenue et la soumettant à un certain nombre de cristallisations, il a pu purifier ce sel.

Norblad l'a obtenu en dissolvant l'acide vanadique dans une lessive de soude.

Le pyrovanadate de soude est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qui le précipite de ses dissolutions aqueuses sous la forme d'une poudre blanche formée de paillettes d'aspect perlé. Les cristaux obtenus par évaporation lente sont des prismes hexagonaux, souvent en tables aplaties, brillants, incolores et qui deviennent opaques à l'air. L'acide carbonique transforme ce sel en métavanadate et en carbonate.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.					Moyenne.
Na	14,58	14,67	14,79	14,57	»	»	14,68
V	16,27	16,29	15,71	15,60	16,19	16,06	16,06
O	17,77	»	»	»	»	»	»
HO	51,38	50,69	53,40	51,44	»	»	51,86

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
NaO	19,60	20,38	20,00	»
HO	57,66	57,51	57,78	»
VO^5	22,74	22,03	22,11	22,07

MÉTAVANADATES DE SOUDE

1° MÉTAVANADATE DE SOUDE ANHYDRE (NaO,VO^5)

Roscoe a constaté que, quand on fait passer un courant d'acide carbonique

dans une dissolution, dans l'eau, de pyrovanadate de soude, il se forme un mélange de carbonate de soude et de métavanadate de soude. Par concentration de la liqueur, la majeure partie du carbonate de soude cristallise et la dissolution renferme le métavanadate de soude, qu'on peut faire cristalliser à son tour.

Norblad a préparé ce sel en saturant d'acide carbonique une dissolution moyennement concentrée de pyrovanadate de soude dans l'eau, et évaporant à siccité le mélange produit. En reprenant cette matière par l'eau froide, le carbonate de soude se dissout, tandis que le métavanadate de soude reste ; ce sel, en effet, une fois cristallisé, se dissout difficilement dans l'eau, comme cela a lieu pour la plupart des vanadates. Le métavanadate est redissous dans l'eau bouillante, et la liqueur obtenue est évaporée doucement dans un vase peu ouvert, sans quoi il se produit un agrégat confus de cristaux.

Norblad l'a encore obtenu en additionnant une dissolution chaude de bivanadate de soude, d'une dissolution étendue de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur rouge eût perdu sa couleur, et évaporant, comme dans la préparation précédente. On obtient ainsi des cristaux prismatiques blancs, quelquefois jaunâtres, qui fondent aisément et qui, par refroidissement, donnent une masse cristalline blanche.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé (moyenne).
—	—	—
NaO	25,37	26,32
VO^5	74,63	»

2° MÉTAVANADATE DE SOUDE HYDRATÉ ($NaO,VO^5,4HO$)

Norblad a obtenu ce sel en laissant évaporer la dissolution du sel précédent, en présence de l'acide sulfurique. Ce sel se présente sous la forme de mamelons formés par l'enchevêtrement de petits cristaux prismatiques, de couleur jaunâtre, inaltérables à l'air. Il perd toute l'eau qu'il renferme, à l'air sec.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
—	—			
NaO	19,60	20,38	20,00	»
VO^5	57,66	57,51	57,78	»
HO	22.74	22,03	22,11	22,07

SEL DOUBLE DE PYRO- ET DE MÉTAVANADATE DE SOUDE ($3NaO,2VO^5$)

Carnelley (*Ann. de pharm.*, t. CLXVI, p. 155 ; *Jarhr. Ber.*, 1873, p. 280) a obtenu deux hydrates de ce corps en reprenant par l'eau le produit de la fusion de 2 équivalents d'acide vanadique avec 3 équivalents de carbonate de soude. Quand on évapore cette dissolution, il se produit entre 90 et 100 degrés un premier hydrate à 6 équivalents d'eau. En abandonnant à elle-même la

liqueur concentrée de ce sel, il y a formation de cristaux, peu solubles dans l'eau froide et qui ne renferment que 2 équivalents d'eau. Ce sel donne, par double décomposition avec le sulfate de thallium ou l'azotate d'argent, les vanadates de thallium ou d'argent de formule correspondante.

Analyse de l'hydrate à 2 équivalents d'eau : $(3NaO, 2VO^5, 2HO)$.

	Calculé.	Carnelley. Trouvé.
	—	—
Na	23,49	23,30
V	34,94	34,49
O	35,44	»
HO	6,13	6,46

Analyse de l'hydrate à 6 équivalents d'eau : $(3NaO, 2VO^5, 6HO)$.

	Calculé.	Carnelley. Trouvé.
	—	—
Na	20,92	20,92
V	31,15	30,43
O	31,55	»
HO	16,38	17,63

SEL DOUBLE DE MÉTA- ET DE BIVANADATE DE SOUDE $(2NaO, 3VO^5, 10HO)$

Norblad a obtenu ce sel dans la préparation du bivanadate de soude, dont il diffère par sa moindre solubilité, sa couleur moins foncée et la forme plus prismatique des cristaux qu'il donne.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.	
—	—		
NaO	14,57	14,46	»
VO^5	64,30	63,69	63,49
HO	21,13	20,70	20,80

BIVANADATE DE SOUDE $(NaO, 2VO^5, 9HO)$

Ce sel s'obtient, d'après Berzélius, de la même manière que le sel correspondant de potasse, dont il ne semble différer du reste que par sa plus grande solubilité et une plus grande facilité à fournir de beaux cristaux. Dans sa préparation, il faut, d'après de Hauer, éviter la présence d'un trop grand excès d'acide acétique; il se formerait, par évaporation, une précipitation d'acide vanadique.

Les cristaux de bivanadate de soude sont grands, transparents et d'un rouge orangé magnifique. Ils s'effleurissent à l'air sec, en devenant jaunes et opaques, sans perdre leur forme. Ils perdent facilement leur eau par la chaleur et deviennent couleur de rouille, sans changer de forme. L'eau froide les dissout

facilement. Ils sont décomposés par l'eau chaude. L'alcool ne les dissout pas.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.		Norblad. Moyenne.
—	—			—
NaO	10,52	10,11	»	»
VO^5	61,98	61,69	»	»
HO	27,50	27,72	27,23	27,85

TRIVANADATE DE SOUDE ($NaO,3VO^5,9HO$)

Ce sel, obtenu par Norblad, ressemble au sel correspondant de potasse. Il se produit sous la forme d'un précipité brun, quand on chauffe au bain-marie la dissolution dans l'eau du bivanadate de soude.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.	
—	—		
NaO	8,04	9,02	8,94
VO^5	70,97	70,10	70,91
HO	20,99	20,47	»

VANADATES DE LITHINE

MÉTAVANADATE DE LITHINE

Berzélius a obtenu ce sel comme les sels correspondants de potasse et de soude. Norblad l'a préparé en chauffant, à une douce température, le bivanadate de lithine avec du carbonate de lithine ajouté par petites portions, jusqu'à ce que la dissolution fût devenue incolore. La dissolution de ce sel, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, se prend lentement en mamelons arrondis de cristaux aciculaires, partant d'un centre commun et allant en divergeant.

BIVANADATE DE LITHINE ($LiO,2VO^5,9HO$)

Berzélius a obtenu ce sel comme le sel correspondant de potasse.

Norblad l'a préparé en faisant fondre ensemble de l'acide vanadique et du carbonate de lithine, reprenant par l'eau bouillante la masse fondue et ajoutant à la dissolution obtenue de l'acide acétique, jusqu'à production d'une teinte rouge persistante. Les dissolutions sirupeuses obtenues par une évaporation lente, dans les deux modes de préparation, abandonnent de gros cristaux, qui ressemblent entièrement aux cristaux de bichromate de potasse. A l'air chaud, le sel cristallisé abandonne de l'eau et devient opaque. Ce sel est insoluble dans l'alcool concentré, mais se dissout facilement dans l'alcool étendu. Aussi, quand on précipite par l'alcool sa solution aqueuse, reste-t-il toujours une certaine

quantité de bivanadate en dissolution. On peut cependant purifier ce sel par dissolutions successives dans l'eau et précipitations par l'alcool concentré.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
—	—			
LiO	5,38	6,56	»	6,19
VO^5	65,54	64,54	64,65	»
HO	29,08	29,11	29,12	»

VANADATES DE THALLIUM

Carnelley (*Chem. Soc. Journ.*, t. XI, p. 323; *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 155; *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 502) a étudié les vanadates de thallium. Il a trouvé, outre les vanadates correspondant aux types connus pour les autres bases, un certain nombre d'autres, de formule plus compliquée. Le peu de solubilité de ces sels, par conséquent la difficulté de les purifier, doit faire penser qu'ils sont peut-être des mélanges et non des sels bien définis.

ORTHOVANADATE DE THALLIUM ($3TlO,VO^5$)

Ce sel a été obtenu par la fusion de l'acide vanadique et du carbonate de thallium dans le rapport de 1 à 3, comme équivalents de ces corps. Le mélange fondu est rouge; sa densité est de 8,6; il est difficilement soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 1/1000e à 15 degrés; 1/574e à 100 degrés.

PYROVANADATE DE THALLIUM ($2TlO,VO^5$)

Ce sel se précipite à froid par l'addition de sulfate de thallium à une solution d'orthovanadate de soude; la solution devient alcaline. Il a été obtenu aussi par voie de fusion. C'est une poudre jaune clair, de densité 8,4. Ce sel exige 4996 parties d'eau froide et 3840 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

SEL DOUBLE DE PYRO- ET DE MÉTAVANADATE DE THALLIUM ($3TlO,2VO^5$)

Ce sel, qui correspond au phosphate de soude de Fleitmann et Henneberg, se présente sous la forme d'une poudre jaune, de densité égale à 8,59. On l'obtient par l'addition du sulfate de thallium à une solution de pyrovanadate de soude. On a :

$$HO + 3\,TlO,SO^3 + 2(2NaO,VO^5) = 3\,TlO,2\,VO^5 + 3\,NaO,SO^3 + NaO,HO.$$

VANADATE DE THALLIUM ($6\,TlO,5\,VO^5$)

Ce sel se produit sous la forme d'un précipité jaune, de densité égale à 7,86, en ajoutant du sulfate de thallium à du pyrovanadate de soude contenant un excès d'acide vanadique. Il se dissout dans 9372 parties d'eau froide et dans 3366 parties d'eau bouillante.

MÉTAVANADATE DE THALLIUM (TlO,VO^5)

Ce sel s'obtient en fondant équivalents égaux de carbonate de thallium et d'acide vanadique. Il se produit aussi une masse lamelleuse de couleur foncée, dont la densité est de 6,019 à 17 degrés; il est soluble dans 11504 parties d'eau froide et 4756 parties d'eau bouillante.

VANADATE DE THALLIUM ACIDE ($6\,TlO,7\,VO^5$)

Ce sel complexe se précipite par l'addition de sulfate de thallium à du métavanadate d'ammoniaque. C'est une poudre cristalline d'un blanc sale.

VANADATES DE CHAUX

PYROVANADATE DE CHAUX ($2\,CaO,VO^5,5\,HO$)

Roscoe n'a pu obtenir, par double décomposition, l'orthovanadate de chaux. Il a constaté que, quand à une dissolution, fraîchement faite, d'orthovanadate de soude, on ajoute du chlorure de calcium, il se forme un précipité blanc, qui n'est qu'un mélange de pyrovanadate de chaux et de chaux.

On a:

$$3\,CaCl + 3\,NaO,VO^5 + HO = 3\,NaCl + 2\,CaO,VO^5 + CaO,HO.$$

Roscoe a pu obtenir le pyrovanadate de chaux en mélangeant des dissolutions de chlorure de calcium et de pyrovanadate de soude; il se produit un précipité amorphe, qui, séché à 100 degrés, correspond à la formule indiquée

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.
—	—	—
Ca	23,56	23,23
Va	30,21	30,16
O	32,98	»
HO	13,25	12,63

MÉTAVANADATE DE CHAUX ($CaO,VO^5,4HO$)

Ce sel s'obtient en évaporant, à une douce chaleur, un mélange de chlorure de calcium et de métavanadate d'ammoniaque. D'après Berzélius, il se dépose sous la forme d'une croûte cristalline blanche; d'après Norblad, il se produit des mamelons formés de cristaux blanc-jaunâtre, inaltérables à l'air. Il perd la moitié de son eau en présence de l'acide sulfurique, le reste à 180 degrés. Il est très soluble dans l'eau, et l'alcool ne le précipite pas de ses solutions aqueuses. Chauffé au rouge, il fond et donne, par refroidissement, une masse cristalline.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
CaO	18,03	18,71	16,68	18,47
VO^5	58,79	59,34	»	59,84
HO	23,18	23,35	23,31	»

BIVANADATE DE CHAUX ($CaO,2VO^5,9HO$)

Berzélius obtient ce sel par le mélange de chlorure de calcium et d'un bivanadate alcalin. Par évaporation spontanée de la dissolution ainsi faite, il se forme de grands cristaux, d'un beau rouge-orangé, qui ressemblent à ceux de bivanadate de soude; mais ne s'effleurissent pas à l'air. Ce sel fond facilement et donne une matière presque insoluble dans l'eau.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.		
CaO	9,60	8,77	9,34	»
VO^5	62,62	»	»	»
HO	27,78	27,37	27,00	27,46

VANADATES DE STRONTIANE

ORTHOVANADATE DE STRONTIANE ($3SrO,VO^5$)

Ditte a obtenu ce corps sous la forme de paillettes transparentes, légèrement colorées en jaune, en chauffant de l'acide vanadique avec un mélange d'iodure de sodium et d'iodure de strontium; s'il reste un peu d'acide vanadique inattaqué avec les cristaux, une seconde chauffe, dans les mêmes conditions, donne le sel à l'état de pureté.

MÉTAVANADATE DE STRONTIANE ($SrO,VO^5,4HO$)

Quand on mélange des dissolutions de chlorure de strontiane et de métavana-

date d'ammoniaque, il ne se produit pas de précipité, mais il se forme au bout de quelque temps un dépôt cristallin formé de prismes microscopiques, incolores, appartenant au système monoclinique. Ce sel ne s'altère pas à l'air; en présence de l'acide sulfurique il perd environ deux équivalents d'eau et le reste vers 280 degrés Ce sel est peu soluble dans l'eau froide. Chauffé, il peut être fondu, à assez basse température, en un verre brun foncé.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
—	—			
SrO	28,90	28,80	29,39	»
VO^5	50,99	50,82	50,67	»
HO	20,11	20,55	20,38	20,60

BIVANADATE DE STRONTIANE ($SrO,2VO^5,9HO$)

De Hauer a obtenu ce sel, en traitant la dissolution du bivanadate de soude par le chlorure de strontium, sous la forme de cristaux rouges ayant la forme du bivanadate de soude. Berzélius l'avait eu sous la forme de cristaux brillants, jaune d'or. Il est assez soluble dans l'eau, mais il se décompose quand on essaye de le faire recristalliser un certain nombre de fois.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.				
—	—					
SrO	16,41	16,09	17,05	16,39	17,25	»
VO^5	57,90	»	»	»	»	»
HO	35,69	24,77	24,85	24,90	24,67	25,00

VANADATE DE STRONTIANE ($4SrO,7VO^5,30HO$)

Norblad, en opérant de la même façon que de Hauer pour obtenir le bivanadate, a obtenu, sous la forme de tables orangées monocliniques, le sel indiqué par la formule précédente.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.		
—	—			
SrO	18,55	18,51	18,54	18,65
VO^5	57,76	57,40	57,29	57,39
HO	24,19	24,43	24,34	24,46

TRIVANADATE DE STRONTIANE [$2(SrO,3VO^5),27HO$]

De Hauer a obtenu ce sel, dont l'existence a été contestée par Norblad, de la façon suivante : on ajoute à une dissolution de bivanadate de soude additionnée d'acide acétique, du chlorure de baryum, et on chauffe le mélange jusque vers 100 degrés. Il se forme un précipité jaune pâle, que l'on enlève par filtration,

et la liqueur est évaporée à une douce chaleur, ou à la température ordinaire en présence de l'acide sulfurique. Les cristaux obtenus sont purifiés en les redissolvant un certain nombre de fois dans de l'eau fortement chargée d'acide acétique, et faisant évaporer les liqueurs produites. Il se forme finalement de gros cristaux rouges, inaltérables à l'air.

Ces cristaux perdent, à 100 degrés, 17 équivalents d'eau et deviennent jaunes; à une température plus élevée, ils perdent le reste de leur eau, puis fondent en un liquide rouge foncé, qui, par refroidissement, donne de beaux cristaux. Les solutions aqueuses de ce sel se décomposent facilement.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.		
SrO	11,57	11,52	11,59	11,57
VO^5	61,25	60,95	»	»
HO	27,18	26,76	26,78	»

VANADATES DE BARYTE

PYROVANADE DE BARYTE

Roscoe a préparé ce sel en mélangeant des dissolutions de pyrovanadate de soude et de chlorure de baryum; il a obtenu un précipité amorphe blanc, qui est anhydre. Ce sel est légèrement soluble dans l'eau.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.
Ba	56,08	54,69
V	21,00	21,50
O	22,92	»

MÉTAVANADATES DE BARYTE

1° MÉTAVANADATE ANHYDRE (BaO,VO^5)

Ditte a obtenu ce sel en chauffant de l'acide vanadique avec du bromure de sodium contenant une très faible quantité de bromure de baryum. L'acide vanadique se combine totalement à la baryte, et il se produit de petits cristaux transparents, brillants, un peu jaunâtres, et faiblement solubles dans l'eau, à laquelle ils donnent une teinte jaune clair. Ils fondent au rouge en un liquide brun foncé, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

2° MÉTAVANADATE DE BARYTE HYDRATÉ (BaO,VO^5,HO)

Ce sel a été obtenu par Berzélius en mélangeant des dissolutions de métavanadate d'ammoniaque et de chlorure de baryum. Il se produit un précipité gélatineux de couleur jaunâtre, qui, abandonné à lui-même, se concrète, devient blanc, et prend une apparence cristalline. La transformation a lieu plus rapidement à chaud. Ce sel, examiné au microscope, est, d'après Norblad, formé de petits grains transparents. Il est légèrement soluble dans l'eau, et sa dissolution, évaporée, donne de petits grains cristallins. Il abandonne l'eau qu'il renferme vers 200 degrés, est jaune à chaud et redevient blanc à froid. Il fond, au rouge, en un vert coloré en rouge.

Analyse.	Calculé.	Berzélius. Trouvé.		Norblad. Trouvé.			
BaO.......	43,27	42,25	43,24	42,91	»	43,10	43,12
VO^5.......	51,64	50,90	51,31	51,02	51,04	51,11	51,09
HO........	5,09	5,79	5,56	5,96	5,96	»	»

VANADATE DE BARYTE ($3BaO,5VO^5,29HO$)

Ce sel avait été décrit par Berzélius comme bivanadate de baryte; de Hauer a établi sa véritable composition et les résultats qu'il a trouvés ont été confirmés par Norblad.

Berzélius a préparé ce sel en mêlant une dissolution de chlorure de baryum avec du bivanadate de potasse et ajoutant de l'alcool. Il se forme alors un précipité jaunâtre, qui, lorsqu'on remue le liquide, paraît composé de petites écailles brillantes. Ce corps n'est pas très soluble dans l'eau. Il donne par évaporation spontanée de petits cristaux jaune-orangé.

De Hauer l'obtient en ajoutant goutte à goutte, à une dissolution assez concentrée de bivanadate de potasse, du chlorure de baryum, et obtient un précipité orangé, amorphe, qui se redissout dans l'acide acétique. Après quelque temps, les petits cristaux, qui se sont produits d'abord, deviennent volumineux et très nets.

Norblad l'a préparé en mélangeant des solutions bouillantes et concentrées de chlorure de baryum et de bivanadate de soude, à équivalents égaux. Il a obtenu ainsi un précipité orangé, amorphe, caillebotté. Après quelques minutes de repos, ce précipité se transforme en cristaux rouges, dont la grosseur et le nombre vont en augmentant avec le temps.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé (moyenne).	Norblad. Trouvé (moyenne).
BaO..........	26,77	26,39	26,86
VO^5............	53,27	53,76	53,26
HO...........	19,96	19,94	20,08

VANADATE DE BARYTE ($4BaO,5VO^5,24HO$)

Norblad, en mélangeant des solutions chaudes de bivanadate de soude et d'azotate de baryte, a obtenu un précipité jaune, qui, après un certain temps de repos, est devenu cristallin. Le composé ainsi produit est de même composition que le métavanadate de baryte. La solution filtrée a abandonné, par évaporation spontanée, des cristaux de couleur orangée, de forme prismatique, du sel précédent (3 : 4) et des prismes radiés du sel à 4 équivalents de base pour 5 équivalents d'acide.

Analyse.	Calculé.	Norblad. Trouvé.
BaO	31,27	31,20
VO^5	46,66	48,64
HO	22,07	21,51

VANADATES DE MAGNÉSIE

MÉTAVANADATE DE MAGNÉSIE

Berzélius a obtenu ce sel en faisant bouillir de la magnésie blanche avec de l'acide vanadique et de l'eau. La solution produite, filtrée, est amenée jusqu'à consistance sirupeuse; elle se prend alors, peu à peu, en une masse cristalline composée de plusieurs centres, d'où partent des rayons concentriques, tout comme cela a lieu par le métavanadate de lithine. Ce sel est assez soluble dans l'eau.

BIVANADATE DE MAGNÉSIE ($MgO,2VO^5,8HO$)

Berzelius prépare ce sel au moyen d'un mélange d'un bivanadate alcalin et d'un sel soluble de magnésie. La solution de ce sel lui a donné, par évaporation spontanée, de petites feuilles cristallines jaunes. L'addition d'alcool à la dissolution aqueuse de ce sel produit la précipitation d'une poudre jaune, mais une partie du sel reste en dissolution.

De Hauer l'a obtenu en précipitant du sulfate de magnésie avec du bivanadate d'ammoniaque; il faisait cristalliser le sel obtenu après l'avoir dissous dans l'eau bouillante. Il est assez facilement décomposé par l'eau bouillante, de sorte qu'il faut opérer avec précaution. Les cristaux de ce sel sont en général assez petits.

Analyse.	Calculé.	De Hauer. Trouvé.		
MgO	7,29	6,25	7,22	»
VO^5	66,19	»	»	»
HO	26,22	25,70	25,42	25,71

VANADATE D'ALUMINE ($Al^2O^3,3VO^5$)

Ce sel se présente, d'après Berzélius, sous la forme d'un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau.

VANADATES D'ARGENT

ORTHOVANADATE D'ARGENT ($3AgO,VO^5$)

Roscoe a obtenu ce sel sous la forme d'une poudre de couleur rouge-orangé, en mélangeant une dissolution fraîchement faite d'orthovanadate de soude et d'azotate d'argent parfaitement neutre. Si la dissolution d'azotate d'argent n'est pas absolument neutre, il se produit en même temps du vanadate bibasique. Ce sel est très soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
Ag	73,75	74,12	74,54	73,83
V	11,67	11,59	11,94	11,86
O	14,58	»	»	»

PYROVANADATE D'ARGENT ($2AgO,VO^5$)

Ce sel s'obtient, d'après Roscoe, sous la forme d'une poudre lourde, de couleur jaune, quand on mélange de l'azotate d'argent neutre avec du pyrovanadate de soude. Le précipité formé se rassemble parfaitement quand on le chauffe, et ressemble au phosphate tribasique d'argent.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
Ag	66,81	66,45
V	15,87	15,99
O	17,32	»

SEL DOUBLE DE PYRO- ET DE MÉTAVANADATE D'ARGENT ($3AgO,2VO^5$)

Carnelley a obtenu ce sel en mélangeant le sel correspondant de soude avec de l'azotate d'argent. Il se présente sous la forme d'un précipité jaune foncé, presque insoluble dans l'eau, de densité égale à 5,67 à la température de 18 degrés.

MÉTAVANADATE D'ARGENT (AgO,VO^5)

Berzélius a obtenu ce sel par double décomposition. Il se précipite sous la

forme d'une masse jaune, qui devient blanche en peu de minutes. Il jaunit de nouveau lorsqu'on le chauffe légèrement, ou qu'on le laisse pendant vingt-quatre heures au milieu du liquide d'où il a été précipité. Ce sel est très soluble dans l'acide nitrique étendu de beaucoup d'eau. Sa dissolution ammoniacale est jaune pâle, et donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux de vanadate d'argent ammoniacal.

BIVANADATE D'ARGENT ($AgO,2\,VO^5$)

Ce sel, d'après Berzélius, se présente sous la forme d'une masse de couleur jaune foncé, qui ne devient pas blanche, mais que l'eau dissout en petite quantité, quand on la lave. Le bivanadate d'argent est très soluble dans l'ammoniaque et cristallise par refroidissement de la dissolution.

VANADATES DE PLOMB

ORTHOVANADATE DE PLOMB ($3\,PbO,VO^5$)

Roscoe, en mélangeant les dissolutions d'orthovanadate de soude et d'acétate de plomb, a obtenu un précipité blanchâtre, insoluble, dont l'analyse correspond à peu près à la formule indiquée.

PYROVANADATE DE PLOMB ($2\,PbO,VO^5$)

Ce sel existe à l'état naturel sous le nom de *descloizite* et a pour formule : $2\,PbO,VO^5$.

PYROVANADATE BASIQUE DE PLOMB [$2(PbO,VO^5),PbO$ ou $3\,PbO,2\,VO^5$]

En mélangeant des dissolutions de pyrovanadate de soude et d'acétate de plomb, Roscoe a obtenu ce corps sous la forme d'un précipité jaune pâle, pendant que la liqueur surnageante était devenue acide.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.				Moyenne.
Pb.............	69,92	70,92	69,85	69,83	70,57	70,29
V.............	13,86	13,55	12,98	13,52	13,03	13,27
O.............	16,22	»	»	»	»	»

MÉTAVANADATE DE PLOMB (PbO,VO^5)

Ce sel, d'après Berzélius, se précipite à l'état de masse gélatineuse jaune, qui

se contracte au bout de quelques heures et devient blanche. Les bivanadates, versés dans les dissolutions d'acétate de plomb, n'en précipitent que le sel neutre de plomb, quand l'acétate de plomb est en excès. En lavant le précipité, l'eau se colore toujours en jaune et en dissout des quantités notables, même lorsque le précipité est un sous-sel. Le vanadate de plomb est très fusible et devient jaune-rougeâtre par la fusion. L'acide nitrique froid ou tiède le dissout sans se colorer. Mais, si on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition, elle laisse tomber une masse brune, qui est un sous-sel à grand excès d'acide vanadique.

Ce sel existe à l'état naturel sous le nom de *déchénite* ou *vanadinite rhomboïdale*.

BIVANADATE DE PLOMB ($PbO,2VO^5$)

Ce sel, d'après Berzélius, est précipité d'une solution de nitrate de plomb, quand on y verse du bivanadate de potasse. Il est d'un beau jaune, qui ne change pas. Les carbonates de potasse et de soude ne décomposent pas le sel neutre, même à 100 degrés. Ils enlèvent au bivanadate de plomb la moitié de son acide vanadique.

Ditte a reproduit ce sel, par voie sèche, en chauffant un mélange d'acide vanadique, d'iodure de plomb et d'iodure de sodium. La masse reprise par l'eau laisse de petits cristaux jaunes transparents et courts. Ce sel se colore en rouge au contact de l'acide nitrique et se dissout, dans cet acide, avec une grande facilité.

VANADATES MÉTALLIQUES

Nous avons parlé des vanadates dont l'étude a été faite d'une façon à peu près complète. Les autres sont indiqués dans le *Traité de chimie* de Berzélius, mais n'ont été l'objet d'aucune recherche approfondie. Nous renverrons à l'ouvrage de Berzélius, pour les quelques traits généraux très vagues qu'il donne sur ces sels.

Ditte (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1048) a reproduit, outre les sels déjà décrits, un certain nombre de vanadates métalliques cristallisés, obtenus par voie sèche.

VANADATE DE ZINC ($2ZnO,VO^5$)

Ditte, en traitant par l'eau la masse fondue que l'on obtient en chauffant de l'acide vanadique avec un mélange de 5 parties de bromure de sodium pour 1 de bromure de zinc, obtient une dissolution colorée en jaune, et contenant du vanadium; il reste des prismes rouge-orangé, dont les extrémités sont souvent brisées. Ces cristaux, sensiblement solubles dans l'eau, à laquelle ils com-

muniquent leur couleur, fondent au rouge en un liquide très foncé, qui se prend en masse radiée par le refroidissement.

VANADATE DE CADMIUM (CdO,VO^5)

Ce sel se produit, d'après Ditte, avec le bromure de cadmium dans les mêmes conditions que le sel précédent. C'est un sel cristallisé en belles aiguilles fines, transparentes, brillantes et légèrement jaunes, qui fondent quand on les porte au rouge vif.

VANADATE DE MANGANÈSE ($2MnO,VO^5$)

Quand on fond de l'acide vanadique avec un mélange à parties égales de bromure de sodium et de bromure de manganèse, la masse, lentement refroidie et traitée par l'eau, abandonne de magnifiques cristaux : ce sont de grandes aiguilles brunes, très brillantes et très fragiles, qui atteignent 1 centimètre de long si l'on opère sur une centaine de grammes de mélange de bromures. Elles se dissolvent difficilement dans l'acide nitrique étendu et seulement à chaud, laissant quelquefois un très faible résidu de bioxyde de manganèse (Ditte).

VANADATE DE NICKEL ($3NiO,VO^5$)

Il prend naissance quand on chauffe une petite quantité d'acide vanadique et de bromure de nickel avec un grand excès de bromure de sodium; après lavage à l'eau et traitement par l'acide nitrique étendu, il reste de belles aiguilles prismatiques vertes, transparentes quand elles sont minces. Ces prismes, généralement terminés par un pointement net, sont quelquefois aplatis de manière à prendre l'apparence de tables. Ces cristaux, infusibles au rouge-bleu, ne se dissolvent pas, même à chaud, dans l'acide nitrique; le carbonate de potasse en fusion ne les attaque que lentement, mais ils se dissolvent avec une grande facilité dans le bisulfate de potasse (Ditte).

CHLOROVANADATES

CHLOROVANADATE DE CHAUX ($3CaO,PhO^5+CaCl$)

Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 896) a obtenu un chlorovanadate de chaux correspondant au chlorophosphate de chaux désigné sous le nom de *wagnérite*, en chauffant de l'acide vanadique avec du chlorure de calcium et

reprenant la masse fondue, par de l'eau. Ce sel paraît isomorphe avec la wagnérite phosphatée naturelle ou artificielle.

Analyse.	
$\overline{VO}^5$	39,07
CaO	34,66
CaCl	23,75
	99,48

CHLOROVANADATE DE PLOMB $[3(3PbO, VO^5)+PbCl]$

Ce corps a été trouvé dans la nature et a reçu le nom de *vanadite.* Schabus et Rammelsberg avaient démontré son isomorphisme avec le chlorophosphate de plomb correspondant, et cependant la formule de ce corps ne concordait pas, d'après les formules proposées avant Roscoe, avec celle des composés phosphatés. Roscoe a fait voir, par ses recherches, que la formule de l'acide vanadique est VO^5 et non $V'O^3$, comme l'avait admis Berzélius. Les lois de l'isomorphisme se vérifient pour ce corps, et il n'y a pas lieu de chercher ailleurs que dans des erreurs d'expériences l'explication de l'anomalie qu'il semble présenter.

Roscoe a reproduit la vanadinite en faisant fondre ensemble de l'oxyde de plomb, de l'acide vanadique et du chlorure de plomb, dans le rapport indiqué par la formule. Il se produit une masse qui par le refroidissement donne une matière cristalline gris-jaunâtre, contenant en certains endroits un amas de cristaux aciculaires. En faisant bouillir cette matière avec de l'eau, il reste une poudre cristalline; les cristaux les plus nets fournissent les formes de la vanadinite naturelle.

Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 896), par un expérience semblable à celle de Roscoe, seulement en ajoutant plus de chlorure de plomb à l'acide vanadique et à la litharge, a obtenu des cristaux semblables, mais plus gros, qu'il a pu mesurer et qui sont identiques au produit naturel.

La densité de la vanadinite naturelle est comprise entre 6,66 et 7,2, celle du composé artificiel est de 6,707 à 17 degrés.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.	
Pb	73,08	71,96	71,57
V	10,86	11,11	»
Cl	2,56	2,33	2,14
O	13,50	»	»

BROMOVANADATES

Ditte (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 575 et 846) a étudié un certain nombre de bromovanadates, correspondant les uns aux apatites, les autres aux wagnérites.

BROMOVANADATES DE CHAUX

I. — $3(3CaO,VO^5) + CaBr$.

L'acide vanadique donne naissance à ce composé, quand on fond une petite quantité de cet acide avec un mélange de dix parties de bromure de sodium pour une de bromure de calcium. Ce corps affecte l'apparence de beaux cristaux blancs et soyeux, tout à fait analogues à ceux des apatites arséniées ou phosphatées. On ne doit pas prolonger le contact des matières fondues, car il est impossible alors d'éviter la réduction d'une partie de l'acide vanadique, et les cristaux incolores et transparents d'apatite bromovanadée sont mélangés de petits cristaux rouge foncé ou d'une matière noire pulvérulente d'oxydes inférieurs du vanadium, dont il est impossible de se débarrasser.

II. — $3CaO,VO^5 + CaBr$.

Ce sel, correspondant à la wagnérite, s'obtient en chauffant de l'acide vanadique avec un excès de bromure de calcium pur; la masse, refroidie et lavée, donne de belles paillettes minces, brillantes, mélangées souvent avec une très petite quantité de sous-oxyde brun de vanadium.

BROMOVANADATE DE BARYTE $[3(3BaO,VO^5) + BaBr]$

Ce sel, obtenu par la fusion de l'acide vanadique avec un excès de bromure de baryum et de bromure de sodium, se présente sous la forme de lames hexagonales transparentes, d'un blanc-gris. Au contact de l'acide nitrique étendu, elles se colorent en rouge, puis se dissolvent sans difficulté.

BROMOVANADATE DE STRONTIANE $[3(SrO,VO^5) + SrBr]$

Lames hexagonales et petits prismes transparents blanc-grisâtre; les cristaux les plus nets se rassemblent à la surface du culot de bromure pendant le refroidissement de la matière.

BROMOVANADATE DE PLOMB $[3(3PbO,VO^5) + PbCl]$

Ce sel s'obtient en chauffant un mélange d'acide vanadique et de bromure de plomb, avec un grand excès de bromure de sodium. La masse lavée, après refroidissement, laisse des paillettes hexagonales brillantes jaune d'or, transparentes et souvent groupées en sorte de feuilles de fougère. Comme les précédents, ces cristaux se colorent en rouge au contact de l'acide nitrique étendu, puis ils s'y dissolvent entièrement.

IODOVANADATES

Ditte (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1226) a étudié quelques iodovanadates, qu'il a reproduits par un procédé analogue à celui qui lui a fourni les bromovanadates.

IODOVANADATE DE CHAUX $[3(3CaO,VO^5) + CaIo]$

Quand on fond de l'acide vanadique avec un mélange d'iodure de calcium et de sodium, il se forme toujours de la chaux ; cependant la masse lavée à l'eau, puis avec une solution de nitrate d'ammoniaque, laisse des cristaux transparents, incolores, dont la forme est toujours celle d'un prisme à six faces.

IODOVANADATE DE BARYTE $[(3BaO,VO^5) + BaIo]$

Prismes hexagonaux, transparents, lourds, légèrement jaunes, qui se produisent quand on chauffe quelque temps de l'acide vanadique dans le mélange, à parties égales, d'iodure de baryum et d'iodure de sodium.

FLUOXYVANADATES

Baker (*Deut. Chem. Ges.*, t. XI, p. 1722; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 401) a étudié un certain nombre de fluoxyvanadates, analogues aux fluoxyniobates de Marignac.

FLUOXYVANADATE DE POTASSE

I. — $3KFl,VO^5,VO^2Fl^3 + 2HO$.

L'acide vanadique se dissout, avec élévation de température, dans une solution de fluorure acide de potassium. Par le refroidissement, il se dépose des masses sphéroïdales cristallines, jaunes, composées de petites tables, sans doute hexagonales. Ce sel est soluble dans l'eau et possède une réaction acide. Il n'attaque que lentement le verre et n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré. L'analyse de ce sel a conduit à la formule indiquée.

II. — $3(KFl,HFl),2VO^2Fl^3$.

Ce sel se produit quand on dissout le composé précédent dans l'acide fluorhydrique, à chaud. Il se dépose par le refroidissement en longues aiguilles déliées, incolores, groupées en faisceaux et en houppes.

FLUOXYVANADATES D'AMMONIAQUE

I. — $3AzH^4Fl, VO^5, VO^2Fl^3 + 2HO$.

Le fluorure acide d'ammonium dissout abondamment l'acide vanadique. La solution n'abandonne pas de cristaux par le repos; mais, si l'on y verse un excès de fluorure acide d'ammonium, il se sépare des lamelles nacrées jaunâtres. Ces lamelles sont hexagonales, assez minces, translucides, solubles dans l'eau et inattaquables par l'acide sulfurique froid.

II. — $6AzH^4Fl, VO^5, VO^2Fl^3$.

Ce sel s'obtient, quand on dissout le fluoxyvanadate précédent dans l'eau et qu'on y ajoute un nouvel excès de fluorure d'ammonium. Les cristaux qu'il forme sont jaunes, solubles dans l'eau et inattaquables par l'acide sulfurique froid. Ils ont la forme de pyramides, dont les angles se rapprochent de ceux de l'octaèdre régulier; néanmoins l'action de la lumière polarisée montre que ces cristaux n'appartiennent pas au système cubique.

III. — $3(AzH^4Fl, HFl), 2VO^2Fl^3$.

Quand on dissout le sel précédent dans l'acide fluorhydrique chaud, on obtient, par le refroidissement, des aiguilles ou des prismes d'un jaune clair, dont l'analyse correspond à peu près à la formule indiquée. Ce sel est décomposé par l'acide sulfurique et attaque le verre.

FLUOXYVANADATE DE ZINC ($ZnFl, ZnO, VO^2Fl^3 + 14HO$)

Ce sel se prépare en dissolvant du carbonate de zinc et de l'acide vanadique, suivant le rapport des équivalents, dans l'acide fluorhydrique. La solution concentrée laisse déposer des cristaux durs, jaunes; en même temps l'eau mère, sirupeuse, contient des cristaux aciculaires. Les premiers, lavés avec un peu d'eau froide qui dissout les aiguilles, forment des prismes clinorhombiques d'un angle de 46 degrés, offrant les faces m, g^1, h^1, p et a^1. Le rapport des axes est de 0,93 : 1 : 0,83. Exposés à l'air, ces cristaux s'altèrent et se recouvrent d'une couche brune.

FLUOXYHYPOVANADATE D'AMMONIAQUE ($2AzH^4Fl, VO^2Fl^2 + 2HO$)

Baker a préparé une solution de tétroxyde de vanadium en traitant par l'hydrogène sulfuré l'acide vanadique dissous dans l'acide fluorhydrique, et il a ajouté à cette dissolution du fluorure acide d'ammonium. Il s'est déposé alors des cristaux clinorhombiques blancs, limpides, offrant les faces m et p et quel-

quefois b^1. L'angle $m\ p = 48°24'$. La solution aqueuse de ce sel est précipitée par l'alcool.

ACIDE PERVANADIQUE (?)

L'acide vanadique paraît pouvoir se suroxyder dans certaines circonstances. Ainsi P. Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. XC, p. 744) a trouvé que les vanadates acides de potasse, de soude et de lithine jouissent de la propriété d'absorber pendant leur fusion, dans l'air, une certaine quantité d'oxygène. Quand on laisse refroidir ces matières fondues, elles abandonnent vers 600 degrés de l'oxygène pur et présentent le phénomène de rochage, comme l'argent fondu au contact de l'air et refroidi brusquement. La quantité d'oxygène abandonnée varie avec la nature de la base et la proportion d'acide fondu avec la base, comme l'indique le tableau suivant, dans lequel on a calculé la quantité d'oxygène abandonnée par 1 gramme d'acide vanadique combiné :

	cc.		cc.		cc.
$KO,2VO^5$.....	0,4	$NaO,2VO^5$.....	3,8	$LiO,2VO^5$.....	3,3
$KO,3VO^5$.....	0,5	$NaO,3VO^5$.....	5,0	$LiO,3VO^5$.....	3,8
$KO,4VO^5$.....	2,7				
$KO,5VO^5$.....	3,4				

Quand on fait fondre l'acide vanadique avec un carbonate alcalin, la masse fondue dégage, pendant son refroidissement, une quantité d'oxygène supérieure à la précédente.

Barreswil (*Ann. de phys. et de chimie*, 3e série, t. XX, p. 369) a montré que le vanadate d'ammoniaque, en solution acide, donne, avec l'eau oxygénée, une liqueur fortement colorée en rouge.

Werther (*Jour. fur prak. Chim.*, t. LXXXIII, p. 195; *Jahr. Ber.*, 1861, p. 849) a montré que l'éther contenant de l'eau oxygénée donne, avec l'acide vanadique en solution acide, une coloration rouge intense, quand la liqueur contient 1/40000e d'acide vanadique, et une coloration rose avec une solution à 1/84000e. L'éther ozonisé, l'essence de térébenthine ozonisée donnent également cette coloration rouge. L'oxygène ozonisé par l'action du phosphore, l'oxygène dégagé par le bioxyde de baryum ou le bichromate de potasse n'agissent pas sur lui. L'éther bleui par l'acide perchromique perd, en présence de l'acide vanadique, sa coloration bleue et se colore en rouge.

ANALYSE DES VANADATES

Dans l'analyse des vanadates, la séparation de l'acide vanadique est en général assez délicate. Différentes méthodes ont été proposées; nous indiquerons les principales mises en usage par les auteurs qui ont analysé ces matières.

D'après Berzélius, le meilleur moyen de doser les composés oxygénés du vanadium est de transformer ces corps en hypovanadates, et d'utiliser l'insolubilité

complète de l'hypovanadate de bioxyde de mercure. Pour cela on ajoute, à la dissolution d'hypovanadite, du bichlorure de mercure et de l'ammoniaqne. Le précipité qui se forme est un mélange d'hypovanadate de mercure et d'amidochlorure de mercure. Si on le calcine dans un creuset, il reste comme résidu de l'acide vanadique mêlé à une petite quantité d'oxyde de mercure. On les sépare en dissolvant l'acide dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque.

On peut, et c'est là la méthode qui paraît avoir été employée autant par Berzélius que par de Hauer, dans un grand nombre de cas, ajouter, à la liqueur qui contient l'acide vanadique, de l'ammoniaque, évaporer l'excès d'ammoniaque et ajouter à la liqueur une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque dans laquelle le métavanadate d'ammoniaque est insoluble, ou même du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre ou en morceaux. On lave le vanadate d'abord avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et ensuite avec de l'alcool, dans lequel le vanadate d'ammoniaque est insoluble. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. En calcinant ensuite le vanadate d'ammoniaque avec précaution à l'air, il se transforme en acide vanadique. Il faut avoir soin de ne pas porter trop rapidement la matière en rouge, sans quoi il se produirait d'autres composés que l'acide vanadique, et ces composés ne pourraient être oxydés que par le nitrate d'ammoniaque.

Roscoe a constaté que la méthode précédente, pour doser l'acide vanadique, méthode qui consiste à précipiter le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque, au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, donne des résultats trop faibles pour doser l'acide vanadique et pour doser les bases. Cela tient à ce que le métavanadate n'est pas complètement insoluble dans l'eau, et que la calcination de la matière qui reste en dissolution entraîne des pertes d'alcali, par entraînement, pendant la volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque.

Une méthode bien meilleure de séparation du vanadium est la précipitation des vanadates solubles par l'acétate de plomb ; il se produit un vanadate basique de plomb, $3\,PbO,2\,VO^5$. Ce sel est tellement insoluble, qu'une certaine quantité, bouillie avec de l'eau, ne se dissout pas assez pour qu'on puisse déceler, dans la liqueur filtrée, la présence du plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. Il est également insoluble dans l'acide acétique ; mais il se dissout dans l'acide azotique avec précipitation d'acide vanadique, soluble par élévation de température.

Pour faire l'analyse d'un vanadate soluble, on précipite sa dissolution par l'acétate de plomb. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé et séché à 100 degrés. Une portion de ce précipité est dissoute dans l'acide azotique ; le plomb est précipité de la dissolution par l'acide sulfurique et le sulfate de plomb dosé avec les précautions habituelles (1). La liqueur qui est séparée du sulfate de plomb est évaporée et le résidu calciné ; le poids de ce résidu donne l'acide vanadique du vanadate de plomb. Pour avoir l'alcali, on se sert de la liqueur séparée du vanadate de plomb. L'excès de plomb est enlevé par l'acide sulfurique et l'alcali dosé à l'état de sulfate.

Norblad (*Upsala Universitets Arsschrift*, 1873. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII,

(1) Le sulfate de plomb ainsi obtenu ne contient pas trace d'acide vanadique, contrairement à l'opinion de Berzélius à ce sujet.

p. 65), pour analyser les vanadates alcalins, ajoute de l'acide sulfurique à la solution du sel, réduit l'acide vanadique par l'acide sulfureux et précipite la solution, privée de l'excès d'acide sulfureux, par le sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé. On chauffe et on recueille le précipité de sulfure sur un filtre, et on le lave aussi vite que possible, pour éviter son oxydation, puis on l'oxyde par l'acide azotique ; la solution évaporée laisse un résidu d'acide vanadique pur, que l'on pèse. La solution filtrée qui contient les sulfates alcalins est évaporée et le résidu pesé.

Pour l'analyse des sels de baryte et de strontiane, on réduit l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique et on achève la réduction par l'acide sulfureux. On ajoute un peu d'acide sulfurique et on filtre après une digestion de douze à dix-huit heures à une douce chaleur. On pèse les sulfates, on évapore la solution et on pèse le résidu calciné d'acide vanadique. Pour l'analyse des sels de chaux, Norblad réduit l'acide vanadique par l'acide sulfureux, ajoute de l'ammoniaque pour neutraliser la solution et la précipite par l'oxalate d'ammoniaque. La solution filtrée est évaporée et le résidu, calciné, qui contient des oxydes inférieurs du vanadium, est dissous dans l'acide sulfurique. On fait bouillir la solution avec un peu d'acide sulfureux. On l'évapore et on dose le résidu d'acide vanadique pur.

CHLORURES DE VANADIUM

C'est Roscoe qui le premier a obtenu des combinaisons chlorées du vanadium. Les produits obtenus avant lui et décrits sous le nom de chlorures sont en réalité des oxychlorures, des combinaisons du radical VO^2 avec le chlore. Il existe trois combinaison du chlore et du vanadium ; ce sont :

Le bichlorure.................	VCl^2
Le trichlorure................	VCl^3
Le tétrachlorure..............	VCl^4

BICHLORURE DE VANADIUM (VCl^2)

Le bichlorure de vanadium est un corps solide, cristallisé en lamelles minces, brillantes, de couleur vert-pomme, présentant l'éclat micacé et appartenant au système hexagonal.

On le prépare, en faisant passer un courant d'hydrogène pur chargé de vapeurs de tétrachlorure, à travers un tube de verre chauffé au rouge sombre. Quand le tétrachlorure n'est pas en trop grande quantité, le bichlorure se dépose pur, dans le tube, sous forme d'écailles perlées, brillantes, qu'on peut aisément détacher du verre. Si, au contraire, la distillation du tétrachlorure est trop rapide ou si l'hydrogène n'est pas en excès, il se produit une quantité notable de trichlorure, et le bichlorure formé se met en masses compactes adhérentes au verre. Quand la température s'élève au rouge vif, dans cette opération,

le bichlorure de vanadium est décomposé à son tour : il se produit une poudre noire brillante contenant un mélange de chlorures inférieurs et de métal ; de plus, le tube de verre devient opaque par suite de la production de vanadium silicié. Du reste c'est de ce bichlorure qu'on se sert pour obtenir le vanadium métallique ; pour cela on réduit le bichlorure par l'hydrogène, comme la chose est indiquée dans la préparation du vanadium.

Ce corps peut être chauffé dans un courant d'hydrogène, ou dans un courant d'acide carbonique sans se volatiliser. Il est très avide d'eau ; exposé à l'air humide, il tombe en déliquescence, donne une liqueur brune et peut absorber son poids de vapeur d'eau. Projeté dans l'eau, il ne se dissout que lentement ; les écailles cristallisées flottent quelque temps à la surface ; quand la dissolution est opérée, on a un liquide coloré en violet, limpide, paraissant identique à celui qu'on obtient en réduisant par le zinc ou l'amalgame de sodium la dissolution d'acide vanadique dans l'acide sulfurique. Il se forme dans ce cas un sel de vanadyle, comme le démontre du reste le titrage de la liqueur, au moyen du permanganate de potasse. On a dans ce cas :

$$VCl^2 + 3O + 2HO = VO^2 + 3O + 2HCl = VO^5 + 2HCl.$$

Le bichlorure de vanadium chauffé dans un courant de gaz ammoniac parfaitement sec donne de l'azoture de vanadium ; ce corps se présente dans ce cas sous la forme de pseudomorphoses cristallines de couleur bronzée.

La densité de ce corps à 18 degrés est de 3,23.

Il se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur bleue ; avec l'éther il donne une dissolution jaune-verdâtre.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé. I	II	Moyenne.
—	—	I	II	—
V	41,95	42,53	41,80	41,16
Cl	58,05	57,40	58,37	57,88
	100,00	99,93	100,17	100,04

TRICHLORURE DE VANADIUM (VCl^3)

Le trichlorure de vanadium est un corps solide, cristallisé en très belles tables couleur fleur de pêcher, transparentes, semblables, comme aspect, aux cristaux de sesquichlorure de chrome. Il n'est pas volatil, quand on le chauffe dans l'hydrogène. Chauffé à l'air il donne naissance à des fumées d'oxytrichlorure (VO^2Cl^3) et laisse un résidu d'acide vanadique. Chauffé dans l'hydrogène, il abandonne un équivalent de chlore pour fournir du bichlorure, et ce corps à son tour est réduit en vanadium métallique.

Abandonné à l'air, il absorbe rapidement de l'humidité et se transforme en un liquide brun foncé, qui devient vert par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. On a alors une dissolution d'un sel renfermant l'oxyde VO^3.

Projeté dans l'eau, il n'est pas tout de suite mouillé par ce liquide ; il flotte

quelque temps, puis donne une liqueur brune, qui verdit par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. C'est le même liquide que celui qu'on obtient en réduisant par le magnésium la dissolution d'acide vanadique dans l'acide sulfurique. L'action du permanganate de potasse fait voir que le vanadium y est à l'état de trioxyde. On a :

$$VCl^3 + 2O + 3HO = VO^3 + 2O + 3HCl = VO^5 + 3HCl.$$

Pour obtenir ce corps, il suffit: 1° d'abandonner du tétrachlorure de vanadium à lui-même à la température ordinaire; 2° de décomposer le tétrachlorure en le chauffant à une température voisine de son point d'ébullition ; 3° de chauffer le tétrachlorure avec de l'hydrogène : il se forme dans ce dernier cas en même temps du bichlorure de vanadium.

La densité de ce corps à 18 degrés est de 3,00.

Il se dissout dans l'alcool et donne une liqueur vert-bleuâtre; avec l'éther il fournit une liqueur verte.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé. I	II	III	IV	Moyenne.
V	32,5	31,25	32,31	32,59	33,12	32,57
Cl	67,5	68,05	67,25	66,71	67,17	67,42
	100,0	99,30	99,56	99,30	100,79	99,99

TÉTRACHLORURE DE VANADIUM (VCl^4)

Ce chlorure de vanadium se présente sous la forme d'un liquide brun foncé, volatil. Pour le préparer, on fait passer du chlore, en excès, sur le vanadium métallique ou sur l'azoture de vanadium chauffés au rouge, ou bien sur le trioxyde de vanadium en présence du charbon.

Première méthode. — Roscoe a d'abord obtenu ce composé en faisant passer un courant de chlore sec sur le protoazoture de vanadium chauffé au rouge. Comme le protoazoture contient toujours une certaine quantité d'oxydes, les premières portions qui distillent contiennent des oxychlorures; ces produits sont séparés. Le liquide rouge-brun recueilli est saturé de chlore et distillé dans un courant d'acide carbonique; une portion passe à 148 degrés ; la majeure partie ne distille qu'à 154 degrés, et c'est là le produit le plus pur. Il reste dans l'appareil distillatoire une grande quantité d'un produit solide, couleur fleur de pêcher, qui est du trichlorure de vanadium.

Deuxième méthode. — Quand on prépare le trioxychlorure de vanadium (VO^2Cl^3) par la méthode indiquée par Berzélius, c'est-à-dire en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de trioxyde de vanadium et de charbon chauffé au rouge, le produit qui distille possède une couleur rougeâtre. Cette

coloration ne disparaît que par des distillations sur le sodium. Schafarik avait attribué cette couleur à la présence d'acide vanadique entraîné dans l'opération. Roscoe a fait voir qu'elle est due à la présence de tétrachlorure de vanadium décomposable par le sodium.

Cette observation, jointe à celles que Roscoe avait faites en démontrant que le trichlorure de Berzélius (VO^2Cl^3) est un oxychlorure, a mis ce savant sur la voie d'un procédé assez rapide de préparation du tétrachlorure.

Ce procédé consiste à faire passer les vapeurs d'oxychlorure, mélangées à un excès de chlore, sur du charbon de sucre chauffé au rouge sombre. Pour débarrasser le produit obtenu de toute trace d'oxygène, il faut répéter cette opération quatre ou cinq fois. Mais après une seule opération, on a déjà un produit bouillant à 152 degrés, et qui ne contient plus guère que 1 pour 100 d'oxygène.

Le tétrachlorure ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide brun-rouge foncé, épais, répandant à l'air humide des fumées. Sa densité déterminée avec soin est :

à 0°..............	1,8584
8°..............	1,8363
32°..............	1,8159

Il ne se solidifie pas à —18 degrés. A cette température, comme à des températures plus élevées, le chlore n'agit pas sur lui. Son point d'ébullition, sous la pression de 760 millimètres, est de 154 degrés (corrigé).

Il se décompose non seulement à l'ébullition, mais à n'importe quelle température ; il se dégage du chlore et il reste du trichlorure de vanadium. Enfermé dans des tubes scellés exposés à la lumière, il laisse dégager du chlore, qui colore la partie supérieure des tubes et provoque ordinairement la rupture des enveloppes. Il reste du trichlorure de vanadium non volatil souillé par du tétrachlorure, que l'on peut chasser totalement à la température de 170 degrés.

Projeté dans l'eau, le tétrachlorure donne une dissolution bleue, semblable comme propriétés et comme couleur au liquide que l'on obtient quand on réduit par l'acide oxalique, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, etc., l'acide vanadique dissous dans l'acide sulfurique. On a une dissolution dans l'acide chlorhydrique du tétroxyde de vanadium, ce que l'on constate par l'action du permanganate de potasse. On a :

$$VCl^4 + O + 4HO = VO^4 + O + 4HCl = VO^5 + 4HCl.$$

Quand on fait condenser dans l'eau des vapeurs de tétrachlorure, les produits obtenus ne sont plus les mêmes; du chlore devient libre, et l'on a un liquide qui décolore le papier de tournesol et met en liberté l'iode de l'iodure de potassium.

Chauffé à haute température, le tétrachlorure se décompose en chlore et en trichlorure.

Le brome, comme le chlore, sont sans action sur le tétrachlorure de vanadium.

DENSITÉ DE VAPEUR DU TÉTRACHLORURE DE VANADIUM

Pour déterminer la densité de vapeur du tétrachlorure de vanadium, la méthode si simple et si élégante de Dumas n'est pas directement applicable. Le corps se dédouble facilement, en effet, au voisinage de son point d'ébullition, en chlore et en trichlorure, et les nombres obtenus par ce procédé sont trop forts.

Pour pouvoir appliquer la méthode de Dumas, Roscoe a dû employer un petit artifice. Il emploie un ballon *b* à 2 tubulures (fig. 2). Le tétrachlorure est enfermé dans l'ampoule *a* fixée à l'une des tubulures, pendant que le ballon *b* est chauffé au-dessus du point d'ébullition du tétrachlorure. On fait passer les

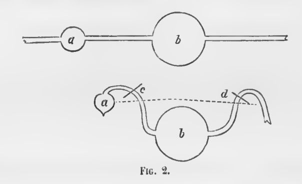


Fig. 2.

vapeurs de ce corps, de l'ampoule *a* dans le ballon *b*, le système ayant été amené à la forme indiquée par la portion inférieure de la figure, de façon à chauffer le ballon *b* au bain d'huile. On scelle le ballon *b* au point *c* et on le porte à la température de 200 degrés, puis on scelle ce ballon au point *d*.

Par ce procédé Roscoe a trouvé pour densité de vapeur du tétrachlorure :

	Trouvé.	Théoriquement.
Air = 1...........	6,69	6,69
H = 1	96,66	96,6

Par la méthode directe il avait eu les nombres suivants :

Air = 1...........	6,86	»
H = 1...........	96,86	»

En chauffant à une température supérieure, Roscoe a eu les nombres :

Air = 1..........	6,49	»
H = 1...........	93,3	»

ce qui tient à la production de chlore libre, dans cette opération.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé. I	II	III	IV	V	VI	Moyenne.
—	—							—
V.......	26,54	27,12	26,52	26,36	26,66	26,89	27,05	26,87
Cl.......	73,46	72,68	73,24	72,14	72,72	72,89	73,28	73,02
	100,00	99,70	99,76	98,50	99,78	99,78	100,37	99,89

OXYCHLORURES DE VANADIUM

Les oxychlorures de vanadium ne sont connus, comme composition, que depuis les travaux de Roscoe. Avant lui on les considérait soit comme des chlorures, soit comme du vanadium. Ils contiennent le radical vanadyle VO^2, combiné au chlore en différentes proportions. On connaît les oxychlorures suivants:

1° L'oxysouschlorure de vanadium ou chlorure de divanadyle........................ V^2O^4Cl.
2° L'oxyprotochlorure de vanadium ou chlorure de vanadyle........................ VO^2Cl.
3° L'oxybichlorure de vanadium ou bichlorure de vanadyle........................ VO^2Cl^2.
4° L'oxytrichlorure de vanadium ou trichlorure de vanadyle........................ VO^2Cl^3.

OXYSOUSCHLORURE DE VANADIUM OU CHLORURE DE DIVANADYLE (V^2O^4Cl)

Ce corps avait été obtenu la première fois par Schafarik, qui le considéra comme du vanadium. C'est Roscoe qui a établi sa véritable composition. Il se produit toujours en même temps que l'oxyprotochlorure et l'oxybichlorure de vanadium quand on fait passer un courant d'hydrogène mélangé de vapeurs d'oxytrichlorure de vanadium à travers un tube de verre chauffé au rouge. Il se dépose dans la partie postérieure du tube, adhère fortement au verre; il peut facilement être séparé des autres produits formés. Il a un aspect brillant, métallique, est de couleur brun-jaunâtre, et ressemble beaucoup à l'or mussif. Examiné au microscope, il paraît cristallisé, brillant, jaune, métallique. Il est insoluble dans l'eau; chauffé à l'air, il s'oxyde et laisse de l'acide vanadique. L'acide azotique l'attaque facilement.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé. I	II	Moyenne.
—	—			—
V.............	60,33	64,48	58,91	61,69
Cl.............	20,84	19,72	18,15	18,93
O.............	18,83	»	»	»

OXYPROTOCHLORURE DE VANADIUM OU PROTOCHLORURE DE VANADYLE (VO^2Cl)

Ce corps est solide, brun, très léger. Il se forme par l'action de l'hydrogène

sur le trioxychlorure de vanadium. Quand on fait passer le mélange de ces corps dans un tube chauffé au rouge, il se dépose dans les parties antérieures du tube. Il n'est pas soluble dans l'eau; l'acide azotique l'attaque facilement (Roscoe).

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé (moyenne).
V	49,92	50,21
Cl	34,51	34,53
O	15,57	»

OXYBICHLORURE DE VANADIUM OU BICHLORURE DE VANADYLE (VO^2Cl^2)

Roscoe a obtenu ce corps en chauffant dans un tube résistant l'oxytrichlorure de vanadium avec des lamelles de zinc. Le tube est placé obliquement et chauffé pendant trois ou quatre jours dans un bain d'air à une température notablement supérieure au point d'ébullition du mercure. Il reste un oxyde noir (sans doute le tétroxyde VO^4) dans la partie inférieure du tube, pendant que la partie supérieure se remplit de beaux cristaux, vert foncé, talbuaires, d'oxybichlorure. Ce corps chauffé, à 130 degrés, au bain de paraffine, dans un courant d'acide carbonique, est complètement débarrassé d'oxytrichlorure.

L'oxybichlorure de vanadium est déliquescent; il est décomposé par l'eau; l'acide azotique étendu l'attaque facilement. Son poids spécifique à 13 degrés est 2,88.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé (moyenne).
V	37,12	37,58
Cl	51,39	50,73
O	11,59	»

OXYTRICHLORURE DE VANADIUM OU TRICHLORURE DE VANADYLE (VO^2Cl^3)

Ce corps avait été considéré, jusqu'aux travaux de Roscoe, comme étant le trichlorure de vanadium. Le savant anglais a fait voir que ce corps contient, outre du chlore et du vanadium, une forte proportion d'oxygène, et il en a fait de nombreuses analyses pour déterminer l'équivalent du vanadium.

Pour démontrer la présence de l'oxygène dans ce corps, il a fait, entre autres, les expériences suivantes :

1° Il a fait passer les vapeurs de ce corps à travers un tube, dont l'une des moitiés était remplie de charbon pur, l'autre de cuivre métallique, et qui avait été bien purgé d'oxygène. Il a constaté que le courant gazeux obtenu troublait l'eau de baryte et donnait avec elle un précipité faisant effervescence avec les acides.

2° Ce même chlorure, chauffé avec du magnésium, donne, outre du chlorure de magnésium, de la magnésie.

3° Avec le sodium, il a obtenu de la soude.

4° Un mélange de vapeurs de ce corps et d'hydrogène à travers un tube chauffé au rouge donne de l'acide chlorhydrique et du trioxyde de vanadium.

Préparation. — Pour préparer ce corps, Berzélius donne le procédé suivant :

On fait passer un courant de chlore sur un mélange incandescent de sous-oxyde de vanadium (*trioxyde*, VO^3) et de charbon. L'oxytrichlorure distille sous la forme d'un liquide jaune. Cette couleur jaune tient à du chlore dissous qu'on enlève en y faisant passer un courant d'air sec. Lorsque l'air, qui a passé à travers le liquide, sent, non plus le chlore, mais l'acide chlorhydrique, on arrête l'opération. Une certaine quantité de trioxychlorure de vanadium se volatilise dans cette opération ; pour ne point la perdre, on fait passer le courant d'air dans de l'eau légèrement ammoniacale.

Schafarik emploie, pour préparer l'oxytrichlorure de vanadium, un mélange de suie et d'acide vanadique finement pulvérisé, sur lequel il fait passer, en le chauffant fortement, d'abord un courant d'hydrogène, puis de l'acide carbonique et finalement du chlore. L'oxytrichlorure de vanadium produit est conduit dans un tube en U refroidi. Il se forme un produit rouge foncé, contenant, d'après Schafarik, de l'acide vanadique. Roscoe a fait voir que cette coloration est due non à de l'acide vanadique, mais à du tétrachlorure de vanadium. Par une distillation sur le mercure, on obtient l'oxytrichlorure pur, de couleur jaune, mobile et transparent.

Le produit ainsi obtenu bout à 127 degrés sous la pression ordinaire. Sa densité à 20 degrés est de 1,764. Sa densité de vapeur est de 6,41.

Roscoe a obtenu l'oxytrichlorure de vanadium par le procédé suivant :

Il fait un mélange de charbon de sucre bien pur et d'acide vanadique finement pulvérisé et le chauffe dans un courant d'hydrogène. Le mélange de trioxyde de vanadium et de charbon ainsi produit est introduit dans une cornue en verre peu fusible, que l'on chauffe avec un bon bec Bunsen, pendant que passe dans le mélange un courant de chlore. Il se produit ainsi un liquide rougeâtre, coloré non par de l'acide vanadique, comme le pensait Schafarik, mais par du tétrachlorure de vanadium. Ce liquide est d'abord distillé dans un courant d'acide carbonique, puis redistillé sur du sodium en présence d'acide carbonique. Il distille un liquide de couleur ambrée, qui, à une température plus élevée, devient jaune-citron. Ce liquide bout à 126 degrés et distille d'une façon continue à 130 degrés.

Roscoe a obtenu un produit bien pur en chauffant du trioxyde de vanadium bien pur dans un courant de chlore. On a :

$$3\,VO^3 + 6\,Cl = VO^5 + 2\,VO^2Cl^3.$$

Après avoir fait passer sur le produit distillé un courant d'acide carbonique pour enlever l'acide chlorhydrique et le chlore, il suffit d'une seule distillation sur le sodium pour avoir l'oxytrichlorure chimiquement pur.

La densité de ce corps est, d'après Roscoe :

A 14°,5.............	1,841
17°,5.............	1,836
24°,0.............	1,828

Il reste liquide à 15 degrés au-dessous de zéro.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Dumas, est de 6,108. La densité théorique est 6,00.

L'oxytrichlorure préparé par ces différents procédés est peu coloré quand il est pur. Il émet des vapeurs verdâtres, comme le chlore. A l'air humide, il donne des vapeurs rouges et il se forme de l'acide vanadique, pendant que le liquide non volatilisé devient épais, rouge, et se recouvre d'une croûte d'acide vanadique. Quand on le mélange à peu d'eau, il donne une liqueur rouge-sang par suite de la formation d'acide vanadique ; ce liquide, chauffé, devient bleu. Beaucoup d'eau le transforme en un liquide clair, qui laisse dégager du chlore. Avec l'alcool absolu, il donne une liqueur rouge, transparente, qui verdit et bleuit rapidement. Mis en présence de l'éther, il s'échauffe légèrement et devient brun foncé.

Analyse.	Calculé.	Berzélius. Trouvé	Schafarik. Trouvé (moyenne).	Roscoe. Trouvé (moyenne).
V...........	29,54	30,03	29,52	29,58
Cl..........	61,25	61,15	61,42	61,27
O...........	9,21	»	»	»

BROMURE DE VANADIUM

Roscoe, en étudiant l'action du brome sur l'azoture de vanadium, n'a jamais pu obtenir qu'une seule combinaison du brome avec le vanadium, c'est le tribromure de vanadium VBr^3.

TRIBROMURE DE VANADIUM (VBr^3)

Quand on fait passer des vapeurs de brome sur le protoazoture de vanadium, il se forme des vapeurs épaisses, qui vont se condenser dans les parties froides du tube où l'on fait l'expérience, sous la forme d'une matière amorphe, opaque, gris-noirâtre ; on a ainsi le tribromure de vanadium, corps peu stable, qui perd du brome à l'air sec, même à la température ordinaire, et se convertit en trioxyde quand on le chauffe doucement à l'air. Exposé à l'air humide, il tombe en déliquescence et donne un liquide brun, comme le trichlorure, et le liquide ainsi obtenu prend la coloration verte caractéristique des sels de trioxyde, par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. Projeté dans l'eau, ce corps n'abandonne pas de brome libre.

Roscoe a préparé ce corps, comme nous l'avons dit, par l'action du brome sur le protoazoture : pour cela, il introduit l'azoture de vanadium, placé dans une nacelle de porcelaine, dans un tube à combustion, dont il déplace l'air par un courant d'acide carbonique. Quand l'appareil est bien purgé d'air, il chauffe au rouge la partie du tube où est l'azoture, pendant que les autres portions du tube sont chauffées de façon à empêcher la condensation du brome. L'excès de brome est condensé dans une ampoule, qu'on détache à la fin de l'opération, et l'appareil est de nouveau balayé par un courant d'acide carbonique.

Roscoe n'a pas réussi à obtenir en quantités notables ce corps par l'action du brome sur un mélange de trioxyde de vanadium et de charbon, à cause de la facilité avec laquelle les appareils se bouchent dans cette préparation.

Le chimiste anglais n'a pas non plus pu préparer un composé du vanadium plus bromé ; ainsi le liquide condensé à l'extrémité du tube à combustion ne lui a donné, à la distillation, qu'un mélange de brome et de tribromure.

Roscoe, pour analyser ce corps, a trouvé les difficultés que Stas signale dans ses *Recherches sur l'équivalent du brome ;* de l'azotate d'argent est toujours entraîné avec le bromure d'argent, et ce n'est qu'en réduisant le bromure d'argent par l'hydrogène que Roscoe est arrivé à des résultats concordants :

Analyse.	Calculé.	Roscoe Trouvé. I	II	III	Moyenne.
—	—	I	II	III	—
V.	17,6	18,46	18,80	18,52	18,59
Br.	82,4	81,21	80,58	80,78	80,86
	100,0	99,67	99,38	99,29	99,45

OXYBROMURES DE VANADIUM

Le brome, en agissant sur des combinaisons oxygénées du vanadium, donne, même en présence de corps réducteurs, plutôt des oxybromures que des bromures : ces derniers s'obtiennent difficilement dans ces circonstances, comme cela a lieu pour les combinaisons chlorées du vanadium. Roscoe a trouvé deux oxybromures contenant, comme les oxychlorures qu'il a étudiés, le radical vanadyle (VO^2) combiné au brome ; ce sont :

L'oxydibromure........... VO^2Br^2
Et l'oxytribromure......... VO^2Br^3.

OXYDIBROMURE DE VANADIUM (VO^2Br^2)

Ce corps se produit subitement quand on chauffe l'oxytribromure (VO^2Br^3) à une température supérieure à 180 degrés et lentement par la décomposition de l'oxytribromure à des températures inférieures.

Il est solide, brun-jaunâtre, ressemblant à de l'ocre ; il est déliquescent ; jeté dans l'eau, il s'y dissout et donne une dissolution bleue d'un sel hypovana-

dique (renfermant l'oxyde VO^4). Chauffé à l'air, il perd tout le brome qu'il renferme et se transforme en acide vanadique.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.		Moyenne.
—	—	I	II	—
V.............	22,57	23,40	21,50	22,45
Br.............	70,39	71,75	70,11	70,95
O.............	7,04	»	»	»

OXYTRIBROMURE DE VANADIUM (VO^2Br^3)

Quand des vapeurs de brome pur et sec passent sur le trioxyde de vanadium chauffé au rouge, il se produit d'épaisses fumées blanc-jaunâtre qui se condensent avec l'excès de brome, en donnant un liquide rouge foncé, translucide. On ne peut rectifier ce liquide que sous une pression faible. Quand on le fait traverser sous une pression de 100 millimètres par un courant d'air sec, tout le brome excédant en est enlevé à la température de 45 degrés, et il reste un liquide rouge, mais translucide. Ce liquide distille sous la pression de 100 millimètres de mercure à la température 130 à 136 degrés. Sa densité est :

A 0°...............	2,9673
14°,5..............	2,9325

Il se décompose lentement, à toutes les températures, en brome et en oxybibromure VO^2Br^2. Il est facilement décomposé par l'hydrogène.

Exposé à l'air, il donne des fumées épaisses ; versé dans l'eau, il s'y dissout facilement et donne une liqueur jaune contenant un sel vanadique.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.			Moyenne.
—	—	I	II	III	—
V.............	16,69	16,52	16,87	16,62	16,67
Br.............	78,10	79,62	79,10	80,48	79,86
O.............	5,21	»	»	»	»

Outre les oxybromures étudiés et analysés par Roscoe, il semble encore en exister d'autres. Ainsi Schafarik, en faisant passer un courant de vapeurs de brome sur un mélange d'acide vanadique finement pulvérisé et de suie, mélange préalablement chauffé dans un courant d'hydrogène, puis d'acide carbonique, a obtenu un corps qu'il décrit sous le nom de bromure de vanadium. Le corps ainsi produit se présente sous la forme d'un sublimé cristallin brun foncé, très déliquescent et qui, d'après les analyses de Schafarik, semble correspondre à la formule VO^3Br^2.

Par l'action du brome sur la matière obtenue par la réduction de l'acide vanadique par le sodium, Schafarik a également obtenu une substance bromée. Elle s'est présentée sous l'aspect d'aiguilles cristallines très belles, très longues,

presque opaques, brun-verdâtre par transparence, d'un éclat métallique bleu-adamantin par réflexion.

IODURES DE VANADIUM

Roscoe n'a pu obtenir de composés de l'iode et du vanadium. En faisant passer des vapeurs d'iode soit sur l'azoture, soit sur le trioxyde de vanadium, il n'a pu constater d'effets chimiques, à n'importe quelle température.

SULFURES DE VANADIUM

L'étude des sulfures de vanadium n'a pas été reprise depuis Berzélius. Aussi existe-t-il quelque incertitude sur ces combinaisons, qui sont probablement plutôt des oxysulfures proprement dits. Voici ce que dit à ce sujet Berzélius :

L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste que faiblement à des températures peu élevées; on peut mêler ce corps (trioxyde ou azoture) avec du soufre et distiller le mélange sans qu'il y ait combinaison; et, même lorsqu'on le chauffe au rouge dans une atmosphère de soufre, il n'y a pas de sulfuration Cependant il y a plusieurs moyens d'obtenir des sulfures de vanadium. Jusqu'à présent on n'en a pu produire que deux, proportionnels à l'oxyde (tétroxyde) et à l'acide vanadique.

BISULFURE DE VANADIUM [(VS^2) ou probablement (VO^2S^2)]

On l'obtient par la voie sèche en exposant du sous-oxyde de vanadium (trioxyde) dans un courant d'hydrogène sulfuré à la température du rouge. Il se dégage de l'eau, du gaz hydrogène et même du soufre, et il se forme du sulfure. Il est noir; il devient compact par la pression; il est brillant, mais ne prend pas l'éclat métallique. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme bleue, en laissant sur le platine une pellicule circulaire, translucide, bleue à la circonférence, et pourpre plus près du sulfure. L'eau n'enlève pas cette pellicule, mais celle-ci disparait à une chaleur rouge, en laissant des gouttelettes microscopiques d'acide vanadique. Sous cette forme, le sulfure est entièrement insoluble, taut dans les acides sulfurique et chlorhydrique que dans les alcalis caustiques. L'acide nitrique le convertit en sulfate de tétroxyde de vanadium.

Les sels à base de tétroxyde de vanadium ne sont point décomposés par l'hydrogène sulfuré; mais l'hydrate et les sels de tétroxyde de vanadium sont convertis par les sulfhydates en sulfosels, qui se dissolvent dans l'eau; la dissolution a une couleur pourpre aussi riche que celle des permanganates. Les acides versés dans ces dissolutions y déterminent un précipité brun, qui se rassemble bientôt et devient noir : c'est le bisulfure (oxysulfure?) de vanadium. Il peut être lavé et séché sans subir d'altération; il se dissout avec une couleur pourpre

dans les hydrates, ainsi que dans les sulfobases et dans les sulfhydrates alcalins. Les carbonates alcalins le dissolvent également à l'aide de l'ébullition, mais la couleur de cette solution est jaune-brunâtre. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne le décomposent point, quoiqu'il arrive presque toujours que le liquide d'où il a été précipité conserve une teinte bleuâtre, par suite de la décomposition d'une petite quantité de sulfure à l'état naissant.

Analyse.	Berzélius.
V (?)	68,023
S.	31,977

TRISULFURE DE VANADIUM [(VS^3) ou probablement (VO^2S^3)]

L'affinité du soufre pour le vanadium est tellement faible, que, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution aqueuse d'acide vanadique, on n'obtient pour précipité que l'oxyde vanadique (tétroxyde de vanadium), intimement mêlé avec du soufre, auxquels les acides enlèvent l'oxyde de vanadium sans toucher au soufre. Pour obtenir ce sulfure, il faut dissoudre l'acide vanadique dans un sulfure alcalin, ou décomposer la solution d'un vanadate alcalin neutre par l'hydrogène sulfuré, et précipiter ensuite le sulfure par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique. La couleur du précipité est brune, mais bien moins foncée que celle du sulfure précédent; et ce qu'il y a de particulier dans cette circonstance, c'est qu'il se décompose, lors de l'addition de l'acide, une quantité de sulfure vanadique à l'état naissant, bien plus grande qu'il ne se décompose de sulfure précédent, dans les mêmes circonstances. Le trisulfure de vanadium peut être desséché et conservé sans subir d'altération. Il paraît noir, mais sa poudre est brune. A une température élevée, il abandonne du soufre et laisse du bisulfure. Il se dissout dans les mêmes milieux que ce dernier; ses dissolutions ont une couleur foncée semblable à celle de la bière brune. L'acide sulfurique ne le décompose pas.

Analyse.	Berzélius.
V (?)	58,647
S.	41,353

SULFOSELS DU BISULFURE DE VANADIUM [VO^2S^2(?)]

Les combinaisons du bisulfure de vanadium avec les sulfosels sont noires, à l'état solide. Ceux des alcalis sont solubles dans l'eau, et la dissolution qu'ils donnent se fait remarquer par une couleur pourpre magnifique, qui rivalise en beauté et en richesse avec celle des dissolutions de permanganates. Une légère proportion d'oxydes métalliques étrangers détruit la beauté de la couleur. Le meilleur moyen de préparer cette dissolution rouge, consiste à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'hypovanadate de potasse.

Les acides en précipitent du sulfure noir, qui ne tarde pas à se rassembler, et se dépose difficilement.

SULFOSELS DE TRISULFURE DE VANADIUM [VO^2S^3(?)]

Les sels à base alcaline sont très solubles dans l'eau; ceux des bases alcalino-terreuses sont peu solubles et les autres sont insolubles. A l'état solide ils sont d'un brun foncé, presque noir. Leur dissolution dans l'eau a une couleur brune, semblable à celle de la bière. Cette dissolution est précipitée par l'alcool; le précipité, qui n'a rien de cristallin, est rouge foncé. Les acides précipitent les sulfovanadates avec production d'une liqueur couleur brun foncé.

PHOSPHURE DE VANADIUM

Le vanadium (oxyde ou azoture), chauffé au rouge dans une atmosphère de phosphore en vapeur, ne se combine pas avec le phosphore; mais, lorsqu'on chauffe le phosphate de vanadium dans un creuset de charbon au rouge-blanc, il se forme une masse poreuse, grise, non fondue, qui se laisse comprimer et prend alors la couleur et le brillant du graphite (Berzélius).

AZOTURES DE VANADIUM

PROTOAZOTURE DE VANADIUM (VAz)

Le procédé décrit par Berzélius, pour avoir le vanadium métallique, et qui consiste à chauffer l'oxytrichlorure de vanadium (VO^2Cl^3) dans une atmosphère d'ammoniaque, donne des azotures de vanadium.

Pour avoir le protoazoture, on fait passer du gaz ammoniac sec sur le trioxychlorure de vanadium (VO^2Cl^3) jusqu'à ce qu'en chauffant la matière il ne se dégage plus de fumées de chlorhydrate d'ammoniaque. La poudre noire ainsi produite et qui est du biazoture de vanadium est mise dans une nacelle de platine, qui est introduite dans un tube de porcelaine. On chauffe ce tube, à travers lequel passe du gaz ammoniac sec ou un mélange des principes constituants de ce gaz, pendant quelques heures, au rouge, et l'on obtient une poudre gris-brunâtre, inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Chauffé à l'air, ce corps s'oxyde lentement en donnant successivement les divers produits d'oxydation du vanadium; traité par la chaux sodée, à température élevée, il fournit de l'ammoniaque.

Le corps obtenu par ce procédé a été analysé en calcinant une portion à l'air et le transformant en acide vanadique; une autre portion, chauffée avec de l'oxyde de mercure et de l'oxyde de cuivre dans un tube dont l'extrémité était garnie de cuivre métallique, permettait de doser l'azote.

Analyse.	Calculé.	Roscoe. Trouvé.		
V	78,6	77,8	»	»
Az	21,4	»	20,3	20,0

Le protoazoture de vanadium est le corps par lequel Roscoe a dû passer pour avoir le métal et les composés du métal ne contenant pas d'oxygène. Il fallait en avoir des quantités assez notables. Le procédé précédemment décrit est d'une application assez délicate : il est en effet assez difficile de modérer l'action violente qui se produit, au commencement de l'opération, quand on fait arriver le gaz ammoniac sur le trioxychlorure de vanadium, et il se produit des pertes notables de matière.

Roscoe, en cherchant un procédé plus facile et plus économique pour préparer ce corps, a trouvé que le résidu noir, que laisse le métavanadate d'ammoniaque calciné à l'abri de l'air, peut donner du protoazoture de vanadium absolument pur, quand on le chauffe pendant un temps suffisant, dans un courant de gaz ammoniac sec.

Pour faire cette opération, Roscoe introduit le métavanadate d'ammoniaque placé dans une nacelle de platine, dans un tube de porcelaine. Ce tube, traversé par un courant de gaz ammoniac sec, est chauffé au rouge pendant trois jours.

Enfin un procédé facile pour obtenir l'azoture de vanadium consiste à chauffer le trioxyde de vanadium dans un courant de gaz ammoniac sec. Il ne reste plus d'oxygène dans le produit ainsi préparé.

BIAZOTURE DE VANADIUM (VAz^2)

Ce corps s'obtient sous forme d'une poudre noire en faisant passer du gaz ammoniac sec sur le composé VO^2Cl^3 chauffé dans un tube de verre jusqu'à ce que les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque cessent de se dégager ; cette poudre est lavée avec de l'eau ammoniacale et desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique.

Ce corps avait été obtenu par Uhrlaub (*Ann. Pogg.*, t. CIII, p. 134), qui l'avait analysé ; mais en adoptant comme équivalent du vanadium le nombre donné par Berzélius, il n'avait pu donner une formule simple au corps qu'il avait obtenu. Les analyses de Uhrlaub et celles qu'a faites Roscoe montrent que la composition de ce corps peut être représentée par VAz^2.

Cette formule exigerait 64,6 pour 100 de vanadium métallique ; l'analyse fournit environ 64,1 de métal.

BIBLIOGRAPHIE

Selfström. — *Ann. de Phys. et de Chimie* (2e série), XLVI, 105 ; *Ann. de Pogg.*, XI, 43 ; *Schw.*, LXII, 316.

Berzélius. — *Ann. de Phys. et de Chimie* (2e série), XLV, 332 ; XLVII, 33 ; *Ann. de Pogg.*, XXII, 1 ; *K. Sv. Vet. Akad. Hand.*, 1831, 1 ; *Traité de Chimie.*

JOHNSTON. — *N. Edinb. Journ. of. Sc.*, V. 166, 318.
DE HAUER. — *Zitz. Ber. der math. nat. Class. der Kais. Akad. der Wiss.*, XXXI, 353; XXXIX, 448; *Jah. Ber.*, 1856, 378; 1859, 177; 1860, 164.
SCHAFARIK. — *Zitz. Ber. der math. nat. Class. der. Kais. Akad. der Wiss.*, XXXIII, 3; *Ann. der Ch. und Pharm.*, CIX, 64; *Ann. de Phys. et Chim.* (3e série), LV, 479; *Bull. de la Soc. de chimie*, 1859, 292, 1, 18 et 23.
CZUDNOWICZ. — *Ann. de Pogg.*, CXX, 17; *Jahr. Ber.*, 1863, 221.
ROSCOE — *Researches on Vanadium*, Part. 1 (1867); *Phil. Trans.*, CLVIII, 1868, 1-28; *Royal. Soc. Proc.*, XVI, 1868, 220-228; *Chem. Soc. Journ.*, VI, 1868, 322-350; VIII, 1870, 344-358; IX, 1871, 23-36; *Annal. Chem. Pharm.*, VI (*Suppl. Bd*), 1868, 77-116; VII, 1870, 70-87; *Annales de Chimie*, XIV, 1868, 438-446; *Moniteur scient.*, X, 1868, 928-944; *Deutsch. Chem. Ber.*, II, 1869, 424-425.
On Vanadium, one of the trivalent group of elements. Chemic. News, XVII, 1868, 135-137; *Phil. Mag.*, XXXV, 1868, 307-314; *Royal Instit. Proc.*, V, 1869, 287-294.
Researches on Vanadium, Part. 2; *Philos. Trans.*, CLIX, 1869, 679-692; *Roy. Soc. Proc.*, XVIII 1870, 37-42; *Phil. Mag.*, XXXIX, 1870, 146-150; *Chem. Soc. Journ.*, VIII, 1870, 344-358; *Journ. Prack. Chem.*, CVIII, 1869, 303-310.
Researches on Vanadium, Part. 3; *Phil. Trans.*, CLX, 1870, 317-332; *Roy. Soc. Proc.*, XVIII, 1870, 316-321; *Phil. Mag.*, XL, 1870, 62-68.
Bulletin de la Société de chimie, X, 363; XII, 447; XIV, 208; XVII, 42.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Comptes rendus*, XLIX, 210; *Ann. de Phys. et de Chim.* (3e série), LVI, 309; *Bull. Soc. de chim.*, 1861, 372.
BEAUVALLET. — *Comptes rendus*, XLIX, 301.
TERREIL. — *Comptes rendus*, LI, 49; *Bull. Soc. chim.*, 1860, 283, XXVII, 350.
CROW. — *Chem. Soc. J.*, XXX, 453; *Jah. Ber.*, 1876, 278.
GERLAND. — *Deut. Chem. Gess. Ber.*, IX, 872; *Jah. Ber.*, 1876, 272; *Bull. Soc. de ch.*, XIX, 501.
GUYARD. — *Bull. Soc. de ch.*, XXV, 350; *Jah. Ber.*, 1876, 272.
THALEN. — *Ann. Phys. et Ch.* (4e série), XVIII, 243.
NORBLAD. — *Upsala Univers. Arsshrifft.*, 1874; *Bull. de la Soc. de chimie*, XXI, 280.
HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, LXXVII, 896; XC, 744.
CARNELLEY. — *Chem. Societ. Jour.*, XI, 323; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXVI, 153; *Bull. Soc. ch.*, XIX, 502.
BAKER. — *Deut. Chem. Gess.*, XI, 1722; *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 401.
DITTE. — *Comptes rendus*, XCVI, 575, 846, 1048, 1226.

TITANE

PAR

F. PARMENTIER.

Équivalent : = 24,055. Poids atomique : = 48,01.

HISTORIQUE.

Le titane a été découvert, en 1791, par un ecclésiastique anglais, W. Gregor, dans un sable noir de *Ménachan*, semblable à la poudre à canon. Il désigna le minerai qu'il avait étudié sous le nom de *ménachanite*, et le corps nouveau trouvé dans ce minerai, sous le nom de *ménachan*. — Klaproth, en 1794, en étudiant le *rutile*, trouva que ce corps est en majeure partie constitué par un oxyde dont il appela le radical *titane*. La comparaison de la *ménachanite* et du rutile a fait voir postérieurement l'identité de la découverte de Gregor et de celle de Klaproth, et l'on a continué à appeler *titane* l'élément nouveau trouvé.

L'étude du titane a été faite par un grand nombre de chimistes éminents. En particulier, H. Rose a publié sur ce corps un certain nombre de mémoires très importants. Les travaux de Woehler et de Deville qui, les premiers, ont isolé le titane métallique d'une façon certaine, d'Isidore-Pierre, de Thorpe, qui ont déterminé son équivalent, d'Ebelmen, de Marignac, de Hautefeuille, etc., ont jeté un grand jour sur les propriétés de ce corps.

ÉTAT NATUREL.

Le titane est jusqu'ici un corps relativement rare. Quoique assez diffusé dans la nature, on le rencontre toujours en quantités peu notables.

On le trouve, à l'état naturel, à l'état d'oxyde à peu près pur, et il se présente sous trois variétés distinctes qui ont dû se produire, d'après les recherches de reproduction de ces espèces, dans des conditions de température différentes. Ces trois variétés sont le *rutile*, l'*anatase*, la *brookite*.

1° RUTILE OU TITANE OXYDÉ.

Cette variété appartient, comme espèce cristalline, au prisme à base carrée. Sa forme habituelle est celle d'un prisme carré, modifié sur les arêtes verticales

et surmonté d'un octaèdre. Comme la *cassitérite*, il présente souvent des macles. Il se clive suivant *m* et h^1. Sa cassure est conchoïdale ou inégale. Il est translucide ou opaque, suivant les variétés. Son état est variable ainsi que sa couleur, qui est rouge, brun rouge ou jaune. Sa densité varie de 4,22 à 4,30. Il est fusible au chalumeau oxhydrique, inattaquable par les acides.

On le trouve à l'état cristallisé ou à l'état de masses compactes dans un certain nombre de localités ; souvent il se présente en belles aiguilles pénétrant le quartz.

La *Nigrine* et l'*Ilménorutile* sont des rutiles noirs, contenant environ 10 pour 100 de fer.

L'*Hydrorutile* serait un rutile hydraté.

2° ANATASE.

Cette espèce appartient aussi au système à base carrée. Sa forme ordinaire est celle d'un octaèdre aigu, quelquefois basé. Il se clive suivant les faces de l'octaèdre et suivant *p*. Sa couleur est bleuâtre, brune, jaune ou rouge. Sa densité varie de 3,83 à 3,93.

Comme variété de l'anatase, on cite la *Wisérine*.

3° BROOKITE.

Les cristaux désignés sous ce nom appartiennent à un prisme rhomboïdal droit de 99°50'. Ils sont aplatis suivant h^1 et sont terminés par un octaèdre. Leur clivage se fait suivant g^1. Leur densité est de 4,12 à 4,17.

Comme variétés, on cite l'*Eumanite* et l'*Arkansite*.

Le titane existe combiné à la chaux dans le *Perowskovite*. Ce minerai appartient au système cubique. Sa densité varie de 3,99 à 4,01. Sa composition peut être représentée par la formule :

$$CaO,TiO^2.$$

Comme variétés, douteuses du reste, on cite la *Rutherfordite* et la *Parathorite*.

La *Polymignite* est un titanate de *zircone*, de *fer*, de *manganèse*, d'*yttria* et de *chaux*, appartenant au prisme rhomboïdal droit. Le *Polycrase* et la *Megite* sont des minéraux analogues.

On trouve le titane associé au fer dans un certain nombre d'espèces minérales. On désigne ces matières sous le nom de fers titanés, et leur composition correspond à la formule :

$$n\,Ti^2O^3,m\,Fe^2O^3.$$

Tous ces minéraux cristallisent dans le système rhomboédrique, et leurs angles sont presque les mêmes que ceux du fer oligiste, par suite du mélange des deux oxydes de fer et de titane qui sont très voisins comme angles de cristaux. La teneur de ces matières en oxyde de titane varie de 10 à 50 pour 100. Ils contiennent quelquefois du manganèse et de la magnésie.

Comme espèces minérales, on cite :

1° L'*Ilménite*, ou *Fer titané*, ou *Washingtonite* (Titaneisen).

Cette espèce est caractérisée par un rhomboèdre de 85°43′, de densité variant de 4,66 à 5,31. La composition établie par Mosander sur un échantillon des monts Ilmen est :

Fe^2O^3	57,41
Ti^2O^3	42,59

Marignac a trouvé pour un échantillon de washingtonite :

Fe^2O^3	79,87
Ti^2O^3	20,13

L'*Isérine*, la *Ménachanite* sont des variétés en masses compactes, en grains roulés ou en sables. L'*Hystatite*, la *Pyromelane*, la *Paracolumbite*, la *Moshite*, sont aussi des fers titanés.

La *Picrotitanite* est un fer titané contenant de 10 à 15 pour 100 de magnésie.

La *Crichtonite*, la *Cibdélophane* se présentent en petits cristaux sur le quartz, d'un noir de fer, sous la forme de rhomboèdres aigus à éclat métallique.

L'acide titanique, associé à la silice, se trouve dans un certain nombre d'espèces minérales.

Le *sphène* ou *titanite* appartient à un prisme rhomboïdal oblique de 113°31′, dans lequel :

ph^1	= 119° 43′
po^2	= 150° 0′
$e^{1/2}e^{1/2}$	= 67° 56′
$pd^{1/2}$	= 141° 44′

Les cristaux de cette espèce présentent des macles fréquentes suivant h^1. Ils sont ordinairement allongés suivant la diagonale horizontale et portent une gouttière ou angle rentrant caractéristique pour cette espèce. Leur densité varie de 3,3 à 3,7.

H. Rose, dans l'analyse du sphène du Zitterthal, a trouvé :

SiO^2	= 32,29
TiO^2	= 41,58
CaO	= 26,41
FeO	= 0,96

Comme variétés de cette espèce, on cite : la *Guarinite*, la *Greenovite*, la

Ligurite, la *Pictite*, la *Séméline*, la *Spinthère*, la *Lédirite*, l'*Aspidélite*, la *Xanthitane*, l'*Eucolite titanifère*, la *Castellite*, la *Grothite*,

La *Tschewkinite* constitue une substance noire, amorphe, contenant du fer et du cérium.

La *Schorlomite*, silicotitanite de fer et de chaux, paraît être cubique. Sa densité est de 3,86.

La *Mosandrite*, d'après les analyses de Berlin, contient :

SiO^2	= 29,93
TiO^2	= 9,90
Fe^2O^3	= 1,83
CeO,LaO,DiO	= 26,56
CaO	= 19,07
MgO	= 0,75
NaO	= 2,87
KO	= 0,52
HO	= 8,90

Sa forme cristalline correspond à un prisme rhomboïdal droit.

Sa densité varie de 2,93 à 3,03.

La *Keilhauite* ou *Yttrotitanite* appartient à un prisme rhomboïdal oblique, isomorphe avec le sphène. Sa densité varie de 3,52 à 3,73.

Les analyses de Erddmann et Scheerer ont donné :

SiO^2	= 50,00
TiO^2	= 29,01
Fe^2O^3	= 6,35
Al^2O^3	= 6,09
CaO	= 18,92
YO	= 9,62
CeO	= 0,32
MnO	= 0,67

Enfin on a trouvé le titane dans une foule de substances naturelles en plus ou moins grandes quantités. Par un phénomène curieux, le titane s'amasse en quantités considérables dans les cendriers des hauts fourneaux, à l'état d'azotocyanure de titane :

$$TiCy,3Ti^3Az,$$

beaux cristaux jaunes que l'on a pris pendant longtemps pour du titane métallique. Blumenau, dans un haut fourneau du Harz, a trouvé des masses de ces cristaux dépassant 40 kilogrammes. Le titane s'accumule dans le traitement des minerais de fer et reste dans les parties basses des hauts fourneaux. Un fait analogue se passe pour le vanadium. Les scories d'affinage du fer sont très riches en acide vanadique, tandis que le minerai est très pauvre en ce métal.

TITANE MÉTALLIQUE.

Le titane métallique a été confondu, jusqu'au moment des recherches de Woehler en 1849-1850, avec des azotures ou avec des azotocarbures de titane.

Le titane, en effet, plus qu'aucun autre corps (vanadium, bore, etc.), jouit de la propriété de se combiner avec l'azote en dégageant de la chaleur. Chaque fois que les combinaisons de ce corps sont soumises à un traitement tel qu'il puisse se produire du titane libre, mais qu'en même temps on se trouve en présence de combinaisons azotées ou même de l'azote libre, il y a combinaison du titane avec l'azote. C'est là un trait caractéristique du titane. La facilité de combinaison du titane avec l'azote a été mise bien en évidence par les travaux de Woehler et Deville. Cependant le titane avait été isolé probablement à l'état presque pur par Berzelius, qui n'a attaché aucune importance à sa découverte, et a confondu avec le titane pur les combinaisons de ce corps soit avec l'azote, soit avec l'azote et le carbone. Berzelius, en attaquant le fluotitanate de potasse ou le bichlorure de titane par le potassium, et traitant le résidu par l'eau, a obtenu une poudre foncée, devenant rougeâtre par la trituration avec un corps dur, soluble dans l'eau régale et brûlant à l'air avec formation d'acide titanique. Ce corps était du titane métallique plus ou moins pur.

Woehler, le premier, a obtenu et surtout reconnu le titane à l'état de liberté. Il l'a préparé par le procédé de Berzelius, mais en opérant autant que possible en l'absence absolue d'azote. Pour cela, il a attaqué le fluotitanate de potasse par le potassium dans un creuset couvert et placé sur une lampe à alcool. La décomposition est accompagnée de chaleur et de lumière. La masse refroidie est ensuite délayée dans beaucoup d'eau ; les parties grises, qui contiennent de l'acide titanique, sont enlevées par décantation. La partie lourde est débarrassée, par des lavages à l'eau, du sel non décomposé puis séchée. Cependant, d'après Woehler et Deville, le produit obtenu ainsi contient encore des azotures. Ces savants ont obtenu le titane pur en plaçant dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, des nacelles contenant du sodium et du fluotitanate de potasse. Le tube est chauffé dans un courant d'hydrogène sec et privé d'air jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante.

Le titane ainsi préparé constitue une poudre grise, amorphe, analogue au fer réduit par l'hydrogène, à une basse température. Vu sous un grossissement de cent fois, il se présente en masses frittées possédant la couleur du fer et douées de l'éclat métallique. Il ne possède pas la teinte cuivrée et ne l'acquiert pas par le frottement. Chauffé à l'air, il brûle avec une vive scintillation. Projeté dans une flamme, il brûle même avant d'en avoir éprouvé le contact et produit l'éclat et la scintillation de l'urane. La parcelle de titane la plus minime produit une brillante étincelle étoilée.

Un mélange de titane et de minium ou d'oxyde de cuivre brûle vivement ; à chaud, il y a un tel phénomène calorifique, que la matière est projetée violemment hors du tube. Quand on chauffe le titane dans l'oxygène, il y a production d'une flamme éblouissante et analogue à l'éclair. L'acide titanique produit dans la combustion du titane dans l'oxygène est cristallin.

La combustion du titane dans le chlore est analogue à celle qui a lieu dans l'oxygène.

Le titane décompose l'eau et la décomposition commence à 100 degrés, avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hy-

drogène et production de protochlorure de titane, d'après Woehler, de sesquichlorure, d'après Glatzel. Cependant Woehler, en précipitant la solntion incolore de titane dans l'acide chlorhydrique, a obtenu un précipité noir qui développe de l'hydrogène à chaud en donnant un corps bleu, puis de l'acide titanique. Glatzel n'a eu qu'une liqueur violette, sans doute par suite de l'oxydation de la matière à l'air.

Kern (*Chemical News*, t. XXXIII, p. 57 ; *Bull. Soc. ch.*, t. XXVI, p. 265) a préparé du titane en dirigeant des vapeurs de chlorure de titane sur du sodium fondu contenu dans une nacelle. Il se forme du titane métallique, que l'on sépare du chlorure de sodium par l'eau. Le métal, lavé à l'éther et desséché sur l'acide sulfurique, ne décompose l'eau qu'à 500 degrés, tandis que les produits obtenus par l'action du sodium ou du potassium sur le fluotitanate de potasse, contenant toujours, d'après cet auteur, des métaux alcalins, décomposent facilement l'eau à 100 degrés.

Le titane, comme corps chimique, est intermédiaire entre les métalloïdes et les métaux proprement dits. Il présente les plus grandes analogies avec le silicium et l'étain. Ces trois corps devraient être classés ensemble. En effet, ils présentent des propriétés analogues, non seulement si l'on considère la difficulté qu'ont ces corps à donner des oxydes facilement salifiables, mais leurs combinaisons haloïdes offrent les plus grandes ressemblances. De plus, les fluosilicates, les fluostanates et fluotitanates ont même composition, même forme cristalline, ainsi qu'il résulte des recherches de Marignac sur ces différents composés.

Voici le spectre fourni par le titane, d'après les détermination de Rob. Thalen (*Ann. Phys. et Chim.*, 3e série, t. XVIII, p. 239) :

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	—	—
Rouge..........	6555,7	4
	6542,8	5
Orangé........	6260,2	2
	6257,4	1
	6220,0	3
	6214,1	3
	6125,2	2
	6097,4	3
	6090,4	2
	6083,2	3
	6064,5	2
	5998,7	2
	5978,0	1
	5965,3	1
	5951,8	1
	5921,5	3
	5918,9	3
	5899,0	1
	5865,3	1

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	—	—
	5738,0	3
	5714,5	4
	5701,5	5
	5688,5	2
	5679,0	3
	5674,4	1
	5661,5	1
	5647,0	4
	5643,1	1
	5629,0	5
	5597,2	5
	5564,6	3
	5513,4	1
	5511,8	1
	5502,8	2
Jaune........	5488,9	2
	5486,8	3
	5480,2	2
	5476,5	3
	5473,3	3
	5470,5	4
	5448,0	3
	5445,8	4
	5428,6	2
	5425,0	3
	5417,9	4
	5408,6	2
	5403,1	3
	5396,1	2
	5380,2	3
	5368,8	2
	5350,5	2
	5336,8	1
	5298,5	3
	5296,7	1
	5295,5	3
	5287,8	4
	5282,8	1
	5271,5	4
	5267,2	4
	5265,0	2
Vert...........	5262,9	4
	5259,6	4
	5255,0	4
	5251,0	4
	5246,3	2
	5238,5	2
	5226,0	3
	5223,0	1
	5217,5	4
	5209,5	1
	5205,5	3

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	—	—
	5200,5	3
	5192,3	1
	5188,3	2
	5185,1	3
	5173,0	2
	5153,2	3
	5151,2	2
	5147,0	3
	5144,5	2
	5128,6	1
	5126,6	4
	5119,9	1
	5113,0	2
	5108,6	4
	5102,4	4
	5086,5	2
	5076,5	4
	5071,8	4
	5065,5	4
	5064,4	1
	5061,3	3
	5052,3	3
	5043,4	3
	5039,2	2
	5038,0	2
Vert (*suite*)......	5035,6	1
	5024,8	3
	5023,8	3
	5021,2	3
	5019,4	2
	5015,3	2
	5013,3	1
	5012,2	4
	5006,6	1
	5001,0	4
	4998,8	1
	4990,3	1
	4988,3	3
	4981,0	1
	4977,8	3
	4973,2	4
	4972,2	5
	4967,7	5
	4964,5	5
	4947,0	5
	4937,2	2
	4927,5	2
	4925,0	4
	4920,8	3
	4919,0	3

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	—	—
Bleu	4913,2	3
	4911,3	3
	4903,9	4
	4899,3	2
	4884,5	1
	4873,0	4
	4869,0	2
	4867,5	2
	4855,0	2
	4848,0	3
	4840,0	2
	4835,0	4
	4819,5	2
	4804,3	1
	4797,5	4
	4791,6	2
	4779,0	3
	4758,5	1
	4757,0	1
	4741,8	2
	4722,8	2
	4709,0	2
	4698,0	2
	4690,6	2
	4681,5	2
	4666,5	2
	4656,0	1
	4644,0	4
	4638,8	1
	4629,0	3
	4623,0	2
	4616,7	2
	4571,5	1
	4563,2	2
	4555,3	3
Indigo	4551,8	3
	4548,9	1
	4543,5	3
	4535,5	1
	4532,0	1
	4526,1	1
	4521,9	3
	4517,5	3
	4511,5	3
	4500,7	1
	4496,1	2
	4481,0	3
	4468,5	1
	4457,5	2
	4455,0	2
	4452,5	2
	4449,5	2

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité
Indigo (*suite*)....	4446,5	2
	4443,0	1
	4426,8	1
	4417,8	2
	4411,0	3
	4403,0	3
	4398,5	3
	4393,0	1
	4337,5	1
	4323,5	2
	4320,0	5
	4318,0	5
	4313,5	5
	4312,5	5
	4307,5	5
	4305,8	2
	4299,0	1
	4295,0	5
	4293,8	5
	4290,7	2
	4287,0	5
	4282,0	5
	4273,0	5
	4263,0	2
Violet...........	4236,5	2
	4185,0	3
	4171,0	1
	4163,0	1

Rob. Thalen, de la comparaison du spectre du titane avec le spectre du soleil, a déduit l'existence de ce corps dans la matière solaire.

ÉQUIVALENT DU TITANE.

La détermination de l'équivalent du titane a été l'objet de nombreux travaux. En 1823, H. Rose (*Gilbert's Annalen*, t. LXXIII, p. 155) a essayé de tirer la connaissance de l'équivalent du titane de l'analyse du sulfure. Mais il reconnut bientôt que le produit sur lequel il avait opéré était impur et contenait une notable quantité d'acide titanique.

En 1829, le même auteur (*Ann. de Pogg.*, t. XV, p. 145) trouva, en dosant à l'état de chlorure d'argent, le chlore contenu dans le bichlorure $TiCl^2$, le nombre 24,38 pour équivalent du titane, ou 48,75 pour son poids atomique.

Dumas (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV, p. 288), en déduisant l'équivalent du titane de la densité du tétrachlorure, a assigné à cette quantité la valeur 28,4.

Demoly (*Comptes rendus*, 1849, p. 326; *Ann. Chim. Pharm.*, t. LXXII, p. 213), par l'analyse du bichlorure de titane, a conclu au nombre de 28.

Isidore Pierre (*Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XX, p. 257) a repris la question. Il s'est servi, comme ses prédécesseurs, du bichlorure de titane. Il a dosé le chlore contenu dans ce composé, par le procédé si élégant de Gay-Lussac, c'est-à-dire en déterminant le poids d'argent, à l'état d'azotate, nécessaire pour précipiter le chlore contenu dans un certain poids de bichlorure. Pour cela, il décomposait le bichlorure de titane par l'eau, éliminait, de la liqueur ainsi obtenue, le titane par l'ammoniaque à l'état d'acide titanique, chassait le léger excès d'ammoniaque en chauffant la liqueur débarrassée du titane, puis ajoutait des poids connus d'argent à l'état d'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de louche dans la liqueur. Isidore Pierre pensait que les différences qui existent entre ses analyses et celles de H. Rose, doivent être attribuées à ce fait que ce dernier savant, opérant en présence de l'air humide, avait un produit partiellement décomposé par la vapeur d'eau de l'atmosphère.

Voici le résultat des analyses d'Isidore Pierre.

I

		gr.
	Chlorure de titane employé...	0,8215
	Argent....................	1,84523
d'où :		
	Cl........................	0,60623
	Ti (par différence)..........	0,21727

II

	Chlorure employé...........	0,774
	Argent....................	1,73909
d'où :		
	Cl........................	0,57136
	Ti (par différence)..........	0,20264

III

	Chlorure employé...........	0,7775
	Argent....................	1,74613
d'où :		
	Cl........................	0,57367
	Ti (par différence)..........	0,20383

La moyenne des nombres ainsi obtenus a conduit Isidore Pierre à admettre pour équivalent du titane le nombre 25,18, ce qui donne pour son poids atomique la valeur 50,36. Ce nombre a été adopté jusqu'ici par la plupart des chimistes.

Thorpe (*Journal of the chemic. Societ.*, février et mars 1885) a fait de nouvelles recherches pour déterminer l'équivalent du titane. Par des analyses nombreuses sur des produits préparés avec grand soin, il est arrivé à un nombre inférieur à celui trouvé par Isidore Pierre. Il pense que les résultats des analyses d'Isidore Pierre sont trop fortes, parce que ce savant, en éliminant le

titane par l'ammoniaque, ne décomposait pas complètement le bichlorure, qu'il se produit dans ces conditions des oxychlorures peu solubles et que, par conséquent, il y a entraînement de chlore avec le titane. Sans vouloir entrer dans tout le détail du mémoire publié par Thorpe, nous dirons qu'après avoir essayé de différents procédés pour déterminer l'équivalent du titane, il s'est arrêté aux méthodes déjà employées, c'est-à-dire à l'analyse précise du bichlorure et du bibromure de titane. Il a remarqué que le bichlorure de titane, traité par l'eau, donne une solution trouble ; mais qu'au bout d'un certain temps, cette solution s'éclaircit par suite d'une modification de l'acide titanique tenu en suspension dans la liqueur. Il a reconnu que le dosage du chlore dans la liqueur devenue parfaitement limpide, peut se faire par le procédé de Gay-Lussac, sans qu'on ait besoin d'éliminer préalablement le titane. Le chlorure d'argent précipité n'entraîne pas de traces de titane. Il en est de même pour le bibromure qui, par sa décomposition par l'eau, donne immédiatement un liquide clair et peut être analysé sans qu'on ait besoin d'attendre que la liqueur ait donné de l'acide titanique ou des produits du titane entièrement solubles et non entraînés par l'addition d'azotate d'argent.

Il a dosé le chlore ou le brome par le procédé de Gay-Lussac, modifié par Stas, comme aussi par les pesées du chlorure d'argent ainsi produit ; le titane, par les pesées de l'acide titanique. Il a reconnu que dans cette dernière opération il faut avoir soin de décomposer par l'ammoniaque en excès le bichlorure ou le bibromure de titane.

Il a trouvé, par la comparaison des différents résultats obtenus, que l'équivalent du titane est 24,055 et le poids atomique 48,01, nombre qui est d'accord avec la valeur qu'assigne Mendelejeff au poids atomique du titane, nombre aussi qui se trouve confirmer la loi de Proust.

On trouvera les résultats des analyses de Thorpe dans l'étude du bichlorure et du bibromure de titane.

Il serait peut-être important, pour être fixé définitivement sur la valeur de l'équivalent du titane, d'essayer des méthodes différentes de celles déjà employées.

ALLIAGES DU TITANE.

Les alliages du titane n'ont guère été étudiés. Woehler a obtenu un alliage de titane et d'aluminium contenant en outre du silicium (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. CXIII, p. 248 ; *Répert. Chim. pure*, t. II, p. 160) en fondant dans un creuset d'argile 10 grammes d'acide titanique, 30 grammes de cryolithe, 30 grammes d'un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et 5 grammes d'aluminium. Le mélange a été maintenu environ une heure à la température de fusion de l'argent.

Après l'opération, l'aluminium était devenu lamelleux. Traité par la soude caustique, il a laissé une quantité notable de lames cristallisées brillantes, brunes, par irisation, mais devenant incolores par le contact avec l'acide chlorhydrique étendu. — Ces lamelles sont formées d'une combinaison d'alu-

minium avec du titane et du silicium. Leur densité est 3,3. Chauffées au chalumeau, elles s'irisent davantage, mais ne fondent pas. Le chlore au rouge les attaque avec dégagement de chaleur et de lumière, et production de chlorures d'aluminium, de silicium et de titane. L'acide chlorhydrique les attaque avec dégagement d'hydrogène et dépôt de silice. La dissolution est violette; les alcalis produisent un précipité brun noir qui devient peu à peu bleu, puis blanc, comme cela a lieu pour les sels de sesquioxyde de titane. L'acide azotique attaque énergiquement ces lamelles.

Du reste, le titane paraît pouvoir s'allier à l'aluminium et le silicium en différentes proportions. Dans une autre expérience, où le mélange avait été porté à la température de fusion du nickel, Woehler a obtenu une combinaison plus riche en silicium, plus blanche et d'une densité de 2,7 seulement.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TITANE.

On connaît comme composés oxygénés du titane les corps suivants:

TiO,
Ti^2O^3,
Ti^3O^4,
Ti^3O^5,
TiO^2.

PROTOXYDE DE TITANE, TiO?

L'existence de ce corps n'est pas absolument démontrée. Voici les expériences qui ont été faites pour obtenir ce corps et les propriétés qu'on a trouvées aux substances qu'on a regardées comme le constituant.

Quand on met de l'acide titanique dans une petite cavité pratiquée dans un creuset de charbon et qu'on fait chauffer le tout, il se produit une masse revêtue d'une croûte brillante, cristallisée, de couleur rouge cuivré; cette croûte est probablement formée d'azoture ou d'azotocyanure de titane, contenant dans son intérieur un corps noir. Ce corps noir est un oxyde de titane susceptible de prendre, par une forte pression, une couleur gris de fer légèrement brillante. Cet oxyde est insoluble dans les acides, même dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Il ne s'oxyde que très difficilement quand on le chauffe au rouge à l'air, et il est même difficile de l'attaquer en le chauffant au rouge avec du nitre. Chauffé au chalumeau, avec du sel de phosphore, il se dissout et donne un verre soit noir, soit rouge foncé, soit couleur d'hyacinthe, semblable à celui qui se produit par la réduction de l'acide titanique en présence du sel de phosphore dans la flamme réductrice du chalumeau.

Berthier a essayé de reproduire ce corps et de déterminer sa composition en

opérant avec des quantités pesées de matières. Mais les résultats auxquels il est arrivé ne sont pas suffisamment précis pour qu'on puisse affirmer qu'il se produit du protoxyde de titane quand on chauffe l'acide titanique en présence du charbon.

Laugier (*Ann. de chim.*, t. LXXIX) a obtenu, en chauffant dans un creuset brasqué un mélange d'huile et d'acide titanique, de petites aiguilles bleu noir, brillantes, qu'il a considérées comme du protoxyde de titane.

Karsten (*Ann. de Pogg.*, t. L, p. 313), en chauffant de l'acide titanique avec dix fois son poids de zinc jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs de zinc, ou bien en faisant passer de la vapeur de zinc sur de l'acide titanique chauffé dans un tube de porcelaine, a obtenu une masse qui, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse une poudre bleu-indigo qu'il regarde comme du protoxyde de titane.

Woehler a considéré comme du protoxyde de titane, ou plutôt de l'hydrate de ce corps, le précipité noir obtenu par l'action de l'ammoniaque sur la dissolution même du titane dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité, chauffé avec de l'eau, donne naissance à un dégagement d'hydrogène, et la matière devient bleue par suite de la transformation de cet oxyde en sesquioxyde de titane, puis elle blanchit et se convertit en acide titanique.

SESQUIOXYDE DE TITANE, Ti^2O^3.

Ebelmen a préparé ce corps en chauffant de l'acide titanique, à haute température, dans un courant d'hydrogène. — Il faut éviter, dans cette opération, toute trace d'humidité, sans quoi la réduction n'aurait pas lieu. L'acide titanique qui a servi à Ebelmen provenait de la décomposition du bichlorure de titane par l'eau ammoniacale. La matière séchée était introduite dans un tube de porcelaine traversé par de l'hydrogène et chauffé jusqu'à ce que des pesées successives fussent concordantes. La perte de poids constatée correspondait à la valeur calculée.

Il se produit dans cette opération une matière noire, très difficile à suroxyder. Cet oxyde ne blanchit, par le grillage à l'air, que sous l'influence d'une température très élevée. Les acides nitrique et chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais l'acide sulfurique le dissout avec production d'une liqueur violacée.

Cette expérience montre que l'acide titanique, contrairement aux idées émises avant Ebelmen, est réductible, par la chaleur, à une température élevée.

D'après H. Rose, le sesquioxyde de titane est attaqué par le bisulfate de potasse, et il se produit de l'acide titanique. Le sel de phosphore dissout ce corps et donne avec lui un verre coloré en violet.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 510) ont obtenu le sesquioxyde de titane pur et cristallisé comme produit secondaire de la préparation de l'oxychlorure TiO^2Cl. Les nacelles contenant l'acide titanique sont em[illegible], à la fin de l'expérience, de petits cristaux brillants, d'un rouge cuivré,

à reflets violacés. Ces cristaux présentent les formes du fer oligiste de l'île d'Elbe. — On a pour les angles de ce corps :

$$\left.\begin{array}{l} a^1p \ldots\ldots\ldots\ldots = 123^\circ\ 30' \\ a^1e^3 \ldots\ldots\ldots\ldots = 119^\circ\ 36' \\ pe^3 \ldots\ldots\ldots\ldots = 154^\circ\ 14' \end{array}\right\}\text{ observé.}$$

On voit que les angles de ce corps sont fort voisins de ceux du fer oligiste.

SELS DE SESQUIOXYDE DE TITANE.

Le sesquioxyde de titane semble pouvoir se combiner avec les acides pour former des sels. Les sels ainsi obtenus ont été peu étudiés ; ils semblent se former quand on attaque par les acides le titane en l'absence d'oxygène. Dans ces attaques il se produit des liquides violets qui doivent contenir le titane à l'état d'oxydation correspondant au sesquioxyde de titane, qui n'est pas très stable et qui se transforme facilement en acide titanique. Le sel de sesquioxyde de titane, qui a été le mieux étudié, est le sesquichlorure que l'on connaît dissous dans l'eau et à l'état anhydre. Les réactions de ce sel sont données à propos du sesquichlorure.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE TITANE, $Ti^2O^3,3SO^3$.

Quand on dissout le sesquichlorure de titane dans l'acide sulfurique et que l'on concentre la dissolution dans le vide sec, sur de la chaux vive, on obtient, d'après Ebelmen, un produit qui présente à peine quelques rudiments de cristaux, et qui se dessèche sous forme d'une masse mamelonnée d'un beau violet. Ce sulfate est très soluble et déliquescent ; une deuxième cristallisation dans le vide ne donne pas de meilleurs résultats que la première.

La dissolution du sulfate de sesquioxyde de titane est violacée ; elle se décolore, par ébullition, avec dépôt d'acide titanique et probablement avec dégagement d'hydrogène. Elle donne avec les réactifs les mêmes caractères que la dissolution de sesquichlorure de titane dans l'eau.

L'analyse de ce corps a toujours donné une quantité d'acide sulfurique supérieure à celle qu'exigerait la composition du sel neutre.

$$Ti^2O^3,3SO^3.$$

Ebelmen a essayé de produire l'alun de sesquioxyde de titane, mais sans succès.

Glatzel (*Deut. Chem. Ges.*, t. IX, p. 1829 ; *Bull. Soc. de chim.*, t. XXVIII, p. 251) a obtenu, par la dissolution du titane métallique dans l'acide sulfurique, une liqueur violette. Quand cette liqueur a été suffisamment concentrée, elle présente une belle couleur bleue par réflexion, et elle laisse déposer des

amas de cristaux lamellaires solubles dans l'eau. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle laisse précipiter un corps noir qui devient bientôt de couleur plus claire et finit par devenir blanc, par suite de formation d'acide titanique.

OXYDE Ti^3O^5.

H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 161), en traitant l'acide titanique par l'acide chlorhydrique gazeux, en atmosphère réductrice, a obtenu de petits cristaux dont les faces se coupent en projection à angles droits et dont la couleur bleu-indigo est tellement foncée, qu'on l'aperçoit seulement quand on les met en suspension dans un liquide. Cette substance a pour formule

$$TiO^2,Ti^2O^3 = Ti^3O^5.$$

	H. Sainte-Claire Deville.	
Analyse.	Calculé.	Observé.
Ti..........	65,4	65
O...........	34,6	35

Cette substance pourrait bien être, d'après H. Sainte-Claire Deville, la matière qui donne à l'anatase sa couleur.

OXYDE Ti^3O^4.

G. Rose (*Berl. Akad. Ber.*, 1867, p. 138; *Jahresberichte*, 1867, p. 9) a obtenu un corps paraissant avoir cette composition. Pour cela, il a fondu un mélange d'acide titanique et de sel de phosphore dans un creuset de platine fermé incomplètement. Il s'est formé ainsi un verre tantôt transparent, tantôt opaque, contenant un amas confus de cristaux. Ce verre, chauffé d'abord dans la portion bleue du feu du chalumeau, ensuite dans la partie extérieure de la flamme, se charge bientôt d'une foule de cristaux ayant la forme d'octaèdres réguliers, transparents, qui paraissent avoir pour composition celle indiquée par la formule.

ACIDE TITANIQUE, TiO^2.

1° *Acide titanique cristallisé.* — Nous avons vu que l'acide titanique existe dans la nature à l'état cristallisé, sous trois formes incompatibles, le rutile, la brookite et l'anatase, avec des modifications des trois types principaux. Un grand nombre de recherches ont été faites pour reproduire ces cristaux. Le travail le plus important à ce sujet est dû à Hautefeuille, qui est arrivé à obtenir l'acide titanique sous les différentes formes sous lesquelles il existe dans la nature. Ce sont les savants français qui ont surtout fait des recherches sur ces phénomènes de cristallisation.

Ebelmen (*Comptes rendus*, 1851, t. XXXII, p. 230) a obtenu de l'acide titanique cristallisé, sous forme de rutile, en faisant chauffer l'acide amorphe avec

de l'acide borique. En employant du sel de phosphore comme fondant, les cristaux ont été plus beaux.

G. Rose (*Berl. Akad. Ber.*, 1867, p. 129) a obtenu du rutile en faisant fondre l'acide titanique avec du borax.

Daubrée (*Comptes rendus*, t. XXIV, p. 222), en employant la méthode générale qui lui est due, c'est-à-dire en décomposant au rouge du chlorure de titane par la vapeur d'eau diluée dans l'acide carbonique, a fait cristalliser l'acide titanique.

De Sénarmont (*Ann. de phys. et de chim.*, 1851, t. XXXII, p. 129) a reproduit le rutile à très basse température. Il a chauffé en vase clos à 200 degrés de l'acide titanique amorphe avec une solution saturée d'acide carbonique.

L'acide chlorhydrique exerce, d'après H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 161), sur l'acide titanique amorphe, une influence des plus curieuses en le transformant en cristaux très petits, dont les formes se rapprochent de celles du rutile ou de l'anatase. Il y a souvent non seulement transformation de la matière, mais transport dans les portions du tube assez éloignées de l'endroit où a été déposé l'acide titanique.

H. Sainte-Claire Deville et Caron (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 163) ont obtenu le rutile cristallisé en décomposant, par la silice, le titanate d'étain obtenu au rouge en chauffant un mélange d'acide titanique et de protoxyde d'étain. Les cristaux obtenus sont très purs et incolores quand les matériaux qui ont servi à le préparer sont purs eux-mêmes; mais ils entraînent du fer et du manganèse en prenant la couleur du rutile naturel, quand on ajoute aux matières à fondre un peu de ces oxydes, oxydes qui accompagnent presque toujours l'acide titanique dans ses divers gisements.

La décomposition du titanate de protoxyde d'étain s'effectue dans un creuset de terre à la température du rouge-cerise, et la silice du vase suffit presque toujours à la séparation de l'acide titanique et à la production du rutile. On peut néanmoins ajouter au mélange de ces deux corps un peu de sable quartzeux. On obtient alors une gangue très riche en étain, sur laquelle sont implantés des cristaux de rutile qui atteignent souvent 5 à 6 millimètres de longueur. Les extrémités de ces cristaux donnent au chalumeau la réaction de l'acide titanique exempt d'étain; mais leur base est toujours imprégnée de ce métal, ce qui explique les résultats des analyses :

SnO^2.............. ..	13,8
TiO^2.................	85,7

Leur forme est celle du rutile naturel; les auteurs ont mesuré des prismes cannelés à huit faces portant les angles de 135 degrés qui caractérisent le prisme à base carrée.

Hautefeuille (*Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IV, p. 131) a obtenu l'acide titanique en cristaux mesurables en décomposant incomplètement, au rouge vif, par l'acide chlorhydrique, du titanate de potasse mélangé à du chlorure de potassium. Le mélange, placé dans une nacelle de platine, est enfermé dans un tube en terre réfractaire et chauffé dans un mélange d'air et d'acide

chlorhydrique. L'addition de l'air à l'acide chlorhydrique favorise le développement régulier et l'isolement des cristaux. Après refroidissement, on retrouve dans la nacelle de platine une matière fondue qui, en se dissolvant dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, abandonne de l'acide titanique.

Les cristaux ainsi obtenus sont d'un beau jaune et assez volumineux pour être mesurés au goniomètre de Wollaston; ils sont formés de prismes accolés les uns aux autres; ils présentent une zone caractéristique de huit faces présentant l'angle de 135 degrés des faces verticales d'un prisme à base carrée. La forme cristalline et la densité identifient ces cristaux d'acide titanique et ceux de rutile; la nature n'a cependant pas encore offert des cristaux de rutile ayant de l'analogie avec eux.

RUTILE ACICULAIRE.

Hautefeuille (*Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IV, p. 133) a reproduit le rutile aciculaire en décomposant par l'eau, à haute température, le chlorure de titane ou en soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique le bain liquide obtenu en fondant un fluorure alcalin ou le spath fluor avec l'acide titanique.

1° Pour reproduire le rutile par la première méthode, Hautefeuille fait arriver dans un tube de terre réfractaire, chauffé au rouge vif, d'une part de l'acide chlorhydrique chargé de vapeurs de bichlorure de titane, d'autre part de l'air saturé de vapeur d'eau vers 50 degrés. Aprés avoir fait réagir une cinquantaine de grammes de chlorure de titane, on laisse refroidir l'appareil et le tube se trouve tapissé d'une quantité considérable de petits cristaux déterminables sur tous les points fortement chauffés.

Quand on fait intervenir une petite quantité d'acide fluorhydrique dans cette opération, on trouve de la brookite dans la zone du tube chauffée entre le rouge vif et le rouge sombre.

Les cristaux qui tapissent le tube sont petits, mais très brillants. Hautefeuille a pu mesurer l'angle de 90 degrés que font les pans de ces cristaux prismatiques. Leur densité est de 4,3 à 4,4.

2° Pour obtenir le rutile par la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange de fluorure de potassium ou de fluorure de calcium et d'acide titanique, Hautefeuille plaçait le mélange des matières solides dans une capsule de platine renfermée dans un creuset de terre rempli à moitié de magnésie fortement calcinée. Un tube de porcelaine passant à travers le fourneau et arrivant par une ouverture pratiquée dans le couvercle du creuset au-dessus de la capsule de platine, était destiné à amener l'acide chlorhydriqne. Quand le creuset avait été chauffé de façon à amener la matière en fusion, on faisait arriver librement l'acide chlorhydrique.

Les cristaux les plus gros sont obtenus en présence du fluorure de potassium. On les débarrasse de leur gangue par digestion avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Ils sont identiques au rutile naturel, ainsi que le montrent les mesures goniométriques. Ils se rapprochent beaucoup des cristaux du Saint-Gothard.

Quand on fait les opérations précédentes dans un creuset de charbon, il se produit des cristaux d'un noir bleu analogues aux cristaux de rutile aciculaire de Madagascar. L'angle des faces b^1b^1 de ces cristaux est très voisin de celui des cristaux jaunes. Leur densité est de 4,36, tandis que celle des cristaux jaunes est de 4,26.

Hautefeuille (*Ann. scient. de l'École normale sup.*, 1878) a encore obtenu le rutile en beaux cristaux en faisant fondre et recuire pendant plusieurs semaines de l'acide titanique amorphe dans le tungstate de soude.

Avec le vanadate de soude, il a obtenu du rutile qui avait une belle couleur rouge. La fusion de l'acide titanique avec un silicate très acide ou bien avec du chlorure de calcium lui a également donné du rutile.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 509) ont obtenu de petits cristaux brillants de rutile en faisant réagir un courant de chlorure de titane en vapeur sur du fer titané, sur de la magnétite ou sur de la sidérose. Le fer se volatilise à l'état de perchlorure de fer et le titane cristallise à l'état d'acide titanique.

REPRODUCTION DU RUTILE LAMINAIRE.

L'acide titanique, en dissolution dans le fluosilicate de potasse, cristallise, d'après Hautefeuille, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en lames à structure lamelleuse, sur lesquelles on peut mesurer un angle de 135 degrés du prisme à huit pans du rutile; c'est le rutile laminaire tel qu'on le rencontre à New-Jersey (États-Unis). Les cristaux ainsi obtenus sont très purs.

Le rutile laminaire peut se préparer en remplaçant le fluosilicate de potasse par le chlorure de calcium et la silice. Il se forme alors un mélange de sphène et d'acide titanique sous la forme de rutile aciculaire, laminaire ou réticulé. Un grand excès d'acide titanique dans le mélange donne le rutile aciculaire; un léger excès produit le rutile laminaire ou le rutile sagénité. L'addition de fluorure de calcium paraît favoriser la cristallisation de l'acide titanique et empêcher la production du sphène.

Malgré la complexité des mélanges ainsi employés, les cristaux obtenus sont purs, ainsi que l'ont prouvé les analyses de Hautefeuille.

SAGÉNITE.

Le mélange suivant :

Acide titanique........	2	parties.
Silice..................	20	—
Fluosilicate de potasse...	25	—

chauffé au rouge vif dans un courant d'acide chlorhydrique, donne naissance, d'après Hautefeuille, à une infinité de petites aiguilles implantées de champ sur

un squelette de silice. Ces cristaux, d'un gris jaunâtre, présentent une grande analogie avec la sagénite de Saussure.

Ces cristaux ne renferment pas de silice ; cependant leur densité n'est que de 4,1 à 4,2, sensiblement inférieure à celle du rutile aciculaire.

La sagénite artificielle se colore en jaune verdâtre à une température voisine du rouge et reprend à peu près sa couleur primitive par refroidissement, comme les choses ont lieu pour l'acide titanique précipité.

BROOKITE.

Daubrée (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 227 ; t. XXXIX, p. 13), en faisant réagir le chlorure de titane sur la vapeur d'eau ou bien sur la chaux à des températures pas trop élevées, a obtenu le premier des cristaux de brookite.

Hautefeuille a reproduit les trois variétés de brookite ou acide titanique trimétrique, c'est-à-dire la brookite de l'Oural, l'arkansite des Etats-Unis et la brookite lamelliforme.

1° BROOKITE DE L'OURAL.

C'est en décomposant le fluorure titanique par la vapeur d'eau à une température comprise entre celle de la volatilisation du cadmium et celle de la volatilisation du zinc que Hautefeuille a produit des cristaux d'acide titanique rappelant le grand développement des faces du prisme rhombique des cristaux des mines de Miask dans l'Oural.

Le fluorure de titane a été obtenu en décomposant par l'acide chlorhydrique le fluotitanate de potasse. Le fluorure de titane volatil se mêle à l'excès d'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique qui se produit dans cette réaction et est soumis à l'action de la vapeur d'eau entraînée par l'hydrogène. Les cristaux obtenus ont les mêmes angles que les cristaux naturels. Seulement ils présentent une macle en gouttière résultant de la juxtaposition de deux individus cristallins développés dans une position presque parallèle.

La décomposition par la vapeur d'eau du chlorure de titane en présence d'acide fluorhydrique a également donné à Hautefeuille de l'acide titanique affectant la forme de la brookite de l'Oural.

2° ARKANSITE.

Hautefeuille a obtenu l'arkansite en décomposant au rouge sombre, par l'acide chlorhydrique, un mélange d'acide titanique, de silice et de fluosilicate de potasse fondu dans un creuset de charbon de cornue. Les cristaux obtenus sont noirs comme ceux de la variété naturelle. Les mesures cristallographiques établissent l'identité des cristaux ainsi obtenus avec les cristaux naturels.

Ces cristaux renferment des traces de fluor et de l'oxyde bleu. Par l'oxydation il y augmentation de poids, mais inférieure à celle qu'exigerait la formule TiO^2, Ti^2O^3 que l'on pouvait être tenté d'attribuer à l'arkansite en l'identifiant avec l'oxyde trouvé par H. Sainte-Claire Deville.

3° BROOKITE LAMELLIFORME.

Cette variété a été obtenue par Hautefeuille en portant au rouge dans une capsule de platine pendant une heure le mélange suivant :

Acide titanique..........	1	partie.
Silice..................	5	—
Fluosilicate de potasse...	12	—

On laisse tomber le feu et quand le creuset n'est plus qu'au rouge sombre, on y fait arriver un courant lent d'acide chlorhydrique mélangé à de l'air. L'acide titanique fond pendant qu'il se dégage du fluorure de silicium.

Les cristaux sont séparés de leur gangue soluble par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et de la silice qui s'est produite, par lévigation et par un traitement final à l'acide fluorhydrique étendu.

L'acide titanique ainsi obtenu est en lames transparentes d'une nuance vert léger. Elles sont semblables à celles qu'on trouve dans l'Oisans et au Saint-Gothard.

Dans cette opération il se produit également du rutile laminaire et de l'anatase.

ANATASE.

G. Rose (*Verh. nat. hist. Ver. prem.*, etc., 1862, p. 129) avait cru obtenir de l'anatase en faisant chauffer de l'acide titanique avec du sel de phosphore à basse température. Mais les cristaux qu'il a obtenus sont, d'après Knop, du phosphate d'acide titanique. Les cristaux obtenus en fondant de l'acide titanique avec du borax sont-ils des cristaux d'anatase ou une combinaison d'acide borique et d'acide titanique ?

Woehler a reproduit l'anatase en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur de l'azotocyanure de titane des hauts fourneaux. Les cristaux cubiques conservent leur forme ; mais, quand on les examine au microscope, on voit qu'ils sont formés d'un agrégat de cristaux présentant les angles de l'anatase naturelle. Les cristaux obtenus sont incolores ou colorés en bleu, suivant que l'atmosphère a été plus ou moins réductrice.

Hautefeuille a obtenu l'acide titanique cristallisé sous la forme de l'anatase naturelle en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau à une température qui ne doit pas dépasser le point de volatilisation du cadmium. Quand on opère dans une atmosphère contenant de l'air, l'anatase est incolore ; dans une atmosphère d'hydrogène il devient bleu, sans cependant constituer un oxyde

distinct. Quand dans cette opération on dépasse le point de volatilisation du cadmium, on reproduit de la brookite.

Hautefeuille, pour faire voir l'influence de la température sur la production du rutile, de la brookite ou de l'anatase, a fait l'expérience suivante :

Au fond d'un vaste manchon de terre fermé à sa partie inférieure, il a mis le produit de la fusion du spath fluor avec l'acide titanique mélangé, après pulvérisation, avec du chlorure de potassium. Trois tubes en porcelaine viennent déboucher dans le manchon en terre. La partie inférieure du manchon de terre est fortement chauffée au charbon de cornue; la partie supérieure, dont la température ne doit pas atteindre la température de volatilisation du zinc, est chauffée au charbon de bois. Quand la partie inférieure de l'appareil est au rouge vif, on fait arriver par deux des tubes de porcelaine de l'acide chlorhydrique sec et du fluorure de silicium. L'appareil étant rempli de ces deux gaz, on fait arriver par le troisième tube de l'hydrogène humide. On conduit l'opération pendant huit ou dix heures pour être sûr d'avoir agi sur toute la matière qui est contenue dans le creuset.

On retrouve alors dans le tiers inférieur du manchon, là où il a été le plus fortement chauffé, quelques cristaux de rutile. Dans le tiers moyen se trouvent des cristaux de brookite et plus haut un enduit grisâtre contenant de la silice et de l'anatase.

Hautefeuille (*Ann. de phys. et de chimie*, 4ᵉ série, t. IV, p. 140) a étudié la fusion de l'acide titanique au moyen du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et a constaté que cet acide est plus facilement fusible que la silice. De plus le produit de la fusion est une matière présentant des stries dont l'existence dénote une structure cristalline. La densité de l'acide titanique fondu est 4,1, c'est-à-dire que par fusion l'acide titanique cristallisé, comme le quartz, diminue de densité.

ACIDE TITANIQUE AMORPHE ET ANHYDRE.

TiO^2.

On peut considérer que le point de départ de tous les composés du titane est l'acide titanique amorphe. Aussi a-t-on cherché divers procédés pour obtenir ce corps à l'état de pureté. La matière première que l'on emploie pour préparer l'acide titanique pur est en général le rutile. Il s'agit de rendre ce minerai soluble dans les acides. Outre l'oxyde de titane, il renferme des oxydes de fer, de manganèse, quelquefois de l'étain et de la silice. Le fer titané, mélange ou combinaison d'oxyde de fer et d'acide titanique, est souvent employé également pour obtenir l'acide titanique. Ce minerai est débarrassé de la majeure partie du fer qu'il contient par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique, de sorte que le traitement final peut être considéré comme étant le même que celui employé pour le rutile. Les méthodes les meilleures sont celles de Berthier et de Woehler.

Procédé de Laugier. — Ce chimiste fond le rutile au creuset d'argent avec

environ deux fois son poids de potasse. Il se forme du titanate de potasse peu soluble. Quand on reprend la masse par l'eau, celle-ci dissout l'excès d'alcali, les silicates, stannates et manganates alcalins qui se sont produits. Le titanate acide de potasse est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique. La dissolution portée à l'ébullition est traitée par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammoniaque. L'acide titanique se précipite dans ces conditions, mais il n'est pas pur. En effet, quand on le calcine, il prend une couleur jaunâtre qu'il conserve même après son refroidissement, ce qui indique la présence d'une certaine quantité de fer.

Procédés de H. Rose. — H. Rose a employé différents procédés pour avoir de l'acide titanique pur. Il attaque le rutile par le carbonate de potasse et dissout le titanate acide de potasse dans l'acide chlorhydrique après l'avoir débarrassé par l'eau de l'excès de carbonate de potasse. La solution chlorhydrique est précipitée par l'ébullition et l'acide redissous dans une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Par une série de précipitations et de redissolutions, il se produit de l'acide titanique pur.

H. Rose a également précipité l'acide titanique contenu dans la solution chlorhydrique par l'ammoniaque, traité le précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les sulfures de fer et de manganèse produits sont enlevés par l'acide chlorhydrique étendu.

Ce même savant a reconnu qu'en présence de l'acide tartrique, l'ammoniaque ni le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent l'acide titanique. Le fer et le manganèse, au contraire, sont transformés en sulfures insolubles. La liqueur évaporée et calcinée laisse de l'acide titanique pur.

Un mélange d'acide titanique et d'oxyde de fer, traité, d'après H. Rose, à haute température, par un courant d'hydrogène sulfuré, donne naissance à du sulfure de fer : l'acide titanique n'est pas attaqué. En traitant ce mélange par l'acide chlorhydrique étendu, le fer se dissout, tandis que l'acide titanique n'est pas attaqué. Un deuxième traitement semblable, fait sur l'acide titanique qui reste, donne de l'acide titanique pur.

H. Rose a encore fait chauffer, dans des creusets brasqués, du rutile préalablement pulvérisé et lavé, avec son poids de soufre et environ une fois et demie son poids de carbonate de soude. La masse fondue est pulvérisée et épuisée par l'eau et par l'acide sulfurique étendu, qui dissout le sulfure de fer. Le résidu noir qui reste après ce traitement est formé de titane à un degré inférieur d'oxydation. En le grillant, on a de l'acide titanique à peu près pur. Pour enlever les dernières traces de fer, on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. Dans ce cas, le fer est au minimum d'oxydation et l'acide titanique est précipité presque pur par l'ammoniaque.

Procédé de Berthier. — Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. VII, p. 83, et t. L, p. 262) a indiqué d'excellentes méthodes pour avoir de l'acide titanique pur. Le principe de la méthode qu'il a employée pour purifier l'acide titanique repose sur ce fait que les alcalis et les carbonates alcalins ne précipitent que le titane quand le fer auquel il est associé est à l'état de sel de

protoxyde. On peut toujours, dans une dissolution contenant du fer et du titane, ramener le fer à l'état de sel de protoxyde en employant de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré.

Les dissolutions acides obtenues dans les opérations précédemment décrites sont étendues avec de l'eau et traitées par l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus; ce réactif précipite souvent du sulfure d'étain, qui est enlevé par filtration. Après quoi on verse la liqueur dans un flacon, on y ajoute de l'ammoniaque et on laisse reposer à l'abri de l'air. L'acide titanique est précipité intégralement sans trace de fer, à la condition qu'il ne soit pas resté un excès de sulfure d'hydrogène dans la liqueur.

Berthier a aussi traité les liqueurs acides dont on a parlé, par un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce cas, l'excès de sulfhydrate dissout l'étain qui pourrait se trouver dans la liqueur. Il se produit un précipité noir contenant un mélange d'acide titanique, de sulfure de fer et du sulfure de manganèse. Dès que le dépôt est formé, on décante, au moyen d'un siphon, la liqueur claire qui doit contenir un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, ce que l'on reconnaît à l'odeur. Sinon, il faudrait ajouter un excès de ce réactif, agiter le mélange et le laisser reposer. Le précipité qui reste dans le flacon est arrosé avec de l'acide sulfureux, qui dissout, à l'état d'hyposulfites, le fer et le manganèse, sans qu'il y ait dissolution de la moindre trace d'acide titanique. Il faut qu'il y ait un excès d'acide sulfureux, sans quoi tout le fer et le manganèse ne seraient pas enlevés. L'acide titanique ainsi obtenu est lavé à l'eau, jeté sur un filtre et séché. Quand on le calcine, il ne présente aucune coloration après son refroidissement. Il est tout à fait pur.

Pour rendre l'acide titanique soluble dans les acides, Berthier s'est servi des méthodes de Rose légèrement modifiées. Il a reconnu aussi qu'en faisant chauffer le rutile dans des creusets brasqués avec du chlorure de baryum, on arrive à de bons résultats.

Procédé de Woehler. — Pour préparer de l'acide titanique pur, Woehler (*Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXIX, p. 186) introduit dans un creuset de platine, placé dans un creuset de Hesse, du rutile en poudre fine, mêlé avec le double de son poids de carbonate de potasse. Le mélange est fondu. Après son refroidissement, on pulvérise la matière et on la fait dissoudre dans de l'acide fluorhydrique étendu d'eau. Il se forme du fluotitanate de potasse peu soluble, qui ne tarde pas à se déposer. On redissout ce sel dans une quantité d'eau convenable, à chaud, et on filtre à chaud. Par le refroidissement, le liquide se prend en une bouillie cristalline formée d'un masse de paillettes brillantes de fluotitanate de potasse. Ce sel est séparé par filtration de son eau mère, lavé à l'eau froide, comprimé entre des doubles de papier buvard et purifié par des cristallisations dans l'eau. Après dessiccation, ce sel se présente en paillettes nacrées analogues à la cholestérine.

En versant de l'ammoniaque dans la dissolution aqueuse et chaude de ce sel, il se précipite une poudre blanche de titanate d'ammoniaque très soluble dans l'acide chlorhydrique. Par la calcination, ce sel perd son ammoniaque en pro-

duisant une vive scintillation, et se transforme en acide titanique, qui ne noircit pas au contact du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le fluotitanate de potasse n'abandonne pas son acide titanique à l'ammoniaque à froid; à chaud, tout le titane est précipité.

Cette propriété peut, d'après Woehler, être utilisée pour éliminer le fer qui est contenu dans les eaux mères provenant de la préparation de l'acide titanique. Pour cela, on verse dans ces eaux mères de l'ammoniaque étendue, en évitant toutefois un excès de ce liquide. Tout le fer est précipité sans que l'acide titanique le soit. Il faut avoir soin de filtrer aussitôt que la précipitation du fer est faite, sans quoi l'acide titanique serait précipité également. En faisant bouillir la liqueur séparée du fer, on précipite l'acide titanique.

Cette méthode s'applique tout aussi bien, d'après Woehler, à l'extraction de l'acide titanique du fer titané. On fait fondre ce minerai avec du carbonate de potasse, puis on traite la masse fondue et pulvérisée avec de l'acide fluorhydrique étendu, qui dissout tout le titane et laisse pour résidu une grande partie de l'oxyde de fer. Quand la majeure partie du fluotitanate de potassium s'est séparée et qu'il a été purifié par des cristallisations, on ajoute du chlore ou un hypochlorite pour oxyder le fer et l'on procède ensuite comme il a été dit.

Woehler a encore obtenu de l'acide titanique assez pur en faisant chauffer le rutile avec du bisulfate de potasse. Quand on a reconnu sur une portion de la matière qu'elle est entièrement soluble dans l'eau, on laisse refroidir et on pulvérise le culot solide. On dissout la poudre obtenue dans l'eau froide. La dissolution filtrée et portée à l'ébullition laisse précipiter tout l'acide titanique.

Voici comment Merz (*Journ. für prakt. Chem.*; *Bull. Soc. de chim.*, t. VII, p. 400) prépare l'acide titanique. Il fond le rutile avec quatre fois son poids de carbonate de potasse; en reprenant par l'eau, il reste un résidu de titanate acide de potasse, qui se dissout par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est portée à l'ébullition avec du fluorure acide de potassium dans une capsule de plomb. Par le refroidissement, il se produit un magma cristallin de fluotitanate de potasse :

$$KFl,TiFl^2.$$

Le sel produit est lavé avec un peu d'eau froide et le fer en est précipité par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. On redissout le sel par de l'eau bouillante et l'acide titanique est précipité par l'ammoniaque. Par ce procédé, on peut extraire du rutile 50 à 60 pour 100 d'acide titanique pur.

Merz a également obtenu de l'acide titanique bien pur en décomposant par l'eau le chlorure de titane obtenu par l'action du chlore sur un mélange de charbon et de rutile, et c'est là un bon procédé de préparation de l'acide titanique, à la condition qu'on enlève la silice.

L'attaque du rutile par le bisulfate de potasse se fait bien également. En faisant fondre une partie du rutile avec six de bisulfate de potasse, on obtient une matière qui se dissout dans l'eau. Cette dissolution, neutralisée par la soude, laisse

précipiter à l'ébullition de l'acide titanique quand on a soin de maintenir le fer au minimum par un courant d'hydrogène sulfuré.

Weber (*Journ. für prakt. Chem.*, t. XC, p. 212; *Bull. Soc. de chim.*, t. I, p. 183) a un peu modifié les procédés précédents. Il rend l'acide titanique soluble en attaquant le rutile avec de l'acide sulfurique étendu, en présence du spath fluor. La dissolution produite est étendue d'eau, filtrée, puis précipitée par l'ammoniaque. Le précipité, formé d'oxyde de fer et d'acide titanique, est redissous dans un acide, et la liqueur claire obtenue est traitée par l'acide sulfureux pour ramener le fer au minimum d'oxydation. La dissolution acide est portée à l'ébullition et l'acide titanique est précipité. Pour le purifier complètement, on le transforme en fluotitanate de potasse, qui est soumis à plusieurs cristallisations successives. Finalement, l'acide titanique est précipité par l'ammoniaque et calciné.

Friedel et Guérin (*Bull. Soc. Ch.*, t. XXIII, p. 289) séparent le fer de l'acide titanique au moyen d'un courant de chlore et d'acide chlorhydrique. A la température du rouge sombre, le fer se volatilise à l'état de chlorure de fer et l'acide titanique reste blanc. — A une température plus élevée, le titane est attaqué et il passe à l'état de chlorure avec dégagement d'oxygène.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE TITANIQUE ANHYDRE.

L'acide titanique anhydre est une poudre blanche n'ayant aucune saveur. Quand on le chauffe, il devient jaunâtre; par le refroidissement, il redevient blanc, et c'est même là un moyen de reconnaître sa pureté. Quand il contient du fer, ce fer passe pendant la calcination à l'état de sesquioxyde, et le produit refroidi reste plus ou moins coloré en jaune. Quand il a été chauffé à la température à laquelle il se déshydrate, il a une densité variant de 3,89 à 3,95; chauffé plus fortement, il prend une densité égale à 4,13; chauffé à la plus haute température possible, sa densité devient égale à 4,25. Il n'est fusible qu'au chalumeau oxhydrique. Il fond cependant plus facilement que le quartz et donne des perles présentant des traces de cristallisation. La densité de ce produit fondu est de 4,1. Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout peu à peu. Les bisulfates fondus l'attaquent et donnent des titanates solubles dans l'eau froide.

Le potassium et le sodium l'attaquent à la température du rouge; il reste une poudre noire que H. Rose regarde comme un mélange de titane et d'acide titanique. L'hydrogène sec le réduit à l'état de sesquioxyde. En présence de l'azote, l'hydrogène produit la même réduction et l'azote ne se combine pas avec lui. Mais quand on le chauffe en présence d'azote et de charbon, il se réduit et donne de l'azotocyanure de titane, $TiCy,3Ti^3Az$. L'oxyde de carbone le réduit légèrement. L'hydrogène sulfuré le réduit aussi, mais le produit de la réaction n'a pas été étudié. Le sulfure de carbone donne avec l'acide titanique, au rouge, du

sulfure de titane; il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Au rouge vif (dans un feu de coke), il donne avec le chlore une certaine quantité de chlorure et il se dégage de l'oxygène; en présence du charbon, le chlore l'attaque, même à une température assez basse, et il se forme du bichlorure de titane et de l'oxyde de carbone. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec production de chlorure de titane et d'oxychlorure de phosphore qui se combinent. L'ammoniaque réduit ce corps et forme avec lui l'azoture de titane, TiAz, pendant qu'il se dégage de l'eau et de l'hydrogène.

Quand on pulvérise l'acide titanique avec du bioxyde de baryum, il se produit, d'après Schrönn (*J. B.*, 1870, 937) une matière colorée en rouge orangé qui disparaît en présence des corps réducteurs.

HYDRATES D'ACIDE TITANIQUE.

Quand on précipite l'acide titanique des solutions qui le contiennent, on obtient des hydrates de cet acide, mais qui paraissent peu définis ou au moins peu stables comme composés chimiques. Ces hydrates jouissent de propriétés différentes suivant leur mode de préparation et surtout suivant le mode de traitement qu'on leur a fait subir. H. Rose les a rapprochés de l'acide stannique et de l'acide métastannique, et les a appelés acides titanique et métatitanique. Berzelius les désigne sous les désinences acide α et acide β.

1° ACIDE TITANIQUE ORDINAIRE OU VARIÉTÉ SOLUBLE DANS LES ACIDES.

Cet acide s'obtient en précipitant, par les alcalis ou par les carbonates alcalins, les dissolutions froides d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique. Le précipité ainsi obtenu est lavé à l'eau froide et séché à la température ordinaire. Dans le cas où cet acide a été précipité par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque, il retient une notable proportion d'ammoniaque qu'il n'est pas possible d'enlever entièrement par des lavages à l'eau. Dans le cas où l'on chauffe ce produit pour le dessécher, il se transforme partiellement en acide métatitanique. — Le produit ainsi précipité est blanc, volumineux. Quand on le calcine, même en l'absence d'oxygène, il donne lieu à un phénomène d'incandescence, d'autant moins marqué qu'il a été soumis, soit pendant les lavages à l'eau chaude, soit à la dessiccation, à une température plus élevée. Pendant la calcination, en l'absence d'oxygène, il devient noir, surtout quand il a été précipité par l'ammoniaque; calciné à l'air, il devient brunâtre et présente un aspect assez brillant. — L'acide ainsi obtenu, soit humide, soit sec, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; lavé seulement à l'eau froide et desséché à basse température, il est entièrement soluble dans les acides, principalement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu. Quand il a été chauffé, la solution n'est jamais claire.

Demoly prétend même que la dessiccation de ce corps dans le vide, à la température ordinaire, produit une transformation de cette substance en acide métatitanique ou variété insoluble.

2° ACIDE MÉTATITANIQUE OU VARIÉTÉ INSOLUBLE DANS LES ACIDES.

Cette variété s'obtient quand on précipite, à l'ébullition, l'acide titanique des dissolutions acides qui le contiennent. On peut employer, pour obtenir cette modification, les dissolutions dans les acides du composé soluble, ou les solutions du titanate acide de potasse dans les acides, ou encore la dissolution du bichlorure de titane dans l'eau. Quand on fait bouillir pendant longtemps les dissolutions de l'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, la précipitation de l'acide titanique se produit, mais elle est incomplète. L'acide précipité est difficile à laver et passe à travers les filtres en l'absence de substances étrangères (acides, sels divers, principalement le chlorhydrate d'ammoniaque). Une dissolution étendue d'acide titanique dans l'acide sulfurique est plus facile à précipiter par l'ébullition, et le produit formé est d'un lavage plus facile. Cependant il est assez difficile d'enlever par simple lavage la totalité de l'acide sulfurique. L'emploi d'ammoniaque pour enlever les dernières traces d'acide sulfurique ne donne pas un produit plus pur, de l'ammoniaque se trouvant retenue dans ce cas. Demoly a obtenu cet acide sous forme de lamelles brillantes en ajoutant du carbonate de baryte au bichlorure de titane anhydre, puis de l'eau, de façon à élever brusquement la température. L'attaque du titane métallique par l'acide azotique a donné également à Weber la modification insoluble.

L'acide métatitanique constitue une poudre blanche, qui devient jaune chaque fois qu'on le chauffe. Quand on le calcine, il ne donne lieu à aucun phénomène d'incandescence. Il est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans les acides. L'acide sulfurique concentré et chaud peut seul le dissoudre.

Knop (*Ann. Pharm.*, t. CXXIII, p. 351) en traitant, pour séparer, par le procédé de H. Rose, le fer du titane, la dissolution chlorhydrique de ces deux corps par l'acide acétique et l'ammoniaque, obtint une poudre d'un beau blanc, dont la quantité augmenta en chauffant la masse. Pendant le lavage, cette matière gonfla beaucoup; mise en présence d'eau pure, elle se transforma en une gelée incolore translucide. Par l'ébullition, cette gelée se transforma dans la variété insoluble. A-t-on affaire, dans ce cas, à une modification distincte des deux précédentes ?

On n'est pas d'accord sur la composition exacte des deux hydrates précédents. Ainsi Merz a trouvé que l'acide titanique obtenu par la précipitation par l'ammoniaque perd l'eau qu'il renferme de la façon suivante :

1° Séché à l'air pendant vingt-quatre heures, l'acide a pour formule :

$$TiO^2,3HO.$$

Séché à l'air pendant plusieurs semaines, il a la composition :

$$TiO^2,2HO.$$

Au-dessus de l'acide sulfurique il perd encore de l'eau et a, à un moment donné, la composition :

$$TiO^2,HO,$$

puis il se désydrate encore et a pour formule :

$$4\,TiO^2,3\,HO.$$

Ce qui arrive également quand on le chauffe à 60 degrés.

Enfin, chauffé à 100 degrés, il prend la composition :

$$2\,TiO^2,HO.$$

L'acide titanique, obtenu par l'ébullition de sa dissolution dans l'acide sulfurique, séché longtemps à l'air ou après un séjour de vingt-quatre heures audessus de l'acide sulfurique, a pour composition :

$$TiO^2,HO.$$

Chauffé, il a pour formule :

A 60°..............	$2\,TiO^2,HO,$
100°..............	$3\,TiO^2,HO,$
120°..............	$4\,TiO^2,HO,$
160°..............	$5\,TiO^2,HO.$

Ces résultats ne sont pas tout à fait concordants avec ceux qu'a obtenus Tutschew, qui, lui, a trouvé que le corps précipité par l'ammoniaque et séché à 120 degrés, a pour formule :

$$TiO^2,3\,HO,$$

auquel Demoly avait assigné la formule :

$$3\,TiO^2,5\,HO,$$

mais qui prétend que ce n'est qu'en chauffant cet hydrate à 150 degrés qu'il prend la composition :

$$TiO^2,HO.$$

Quant à l'hydrate précipité par l'ébullition de la dissolution de l'acide titanique dans l'acide sulfurique, il prendrait à 120 degrés la composition :

$$3\,TiO^2,4\,HO,$$

à la température de 140 degrés, la composition :

$$3\,TiO^2,2\,HO.$$

Tout ce que l'on peut dire au sujet de ces hydrates, c'est qu'ils sont peu stables, si toutefois on peut les considérer comme des corps définis, et que leur étude devrait être reprise avec soin.

ACIDE TITANIQUE COLLOÏDAL.

Graham (*Comptes rendus*, t. LIX, p. 174; *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 185) a obtenu l'acide titanique colloïdal, en dissolvant à froid par de l'acide chlorhydrique de l'acide titanique récemment précipité, et maintenant pendant quelques jours la liqueur sur le dialyseur. Pour que le liquide dialysé ne se gélatinise pas, il doit contenir environ 1 pour 100 d'acide titanique seulement. Graham a obtenu pour l'acide titanique des combinaisons avec l'alcool, la glycérine, etc., analogues à celles qu'il a observées avec l'acide silicique.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TITANIQUE AVEC LES ACIDES.

Nous avons vu que les différentes variétés d'acide titanique peuvent être dissoutes dans l'acide sulfurique concentré. L'acide titanique ordinaire, préparé par la précipitation par l'ammoniaque, à froid, des solutions acides une fois produites et principalement de la dissolution sulfurique qu'on a étendue d'eau sans produire d'élévation de température, est soluble dans différents acides. Ces dissolutions contiennent des combinaisons dans lesquelles l'acide titanique semble jouer le rôle de base; mais les sels obtenus ne présentent que peu de stabilité; ils sont du reste peu nombreux. Un certain nombre d'auteurs et en particulier Rammelsberg, semblent admettre une foule d'états différents de l'acide titanique dans ces dissolutions. Tout ce qu'on peut dire de net à ce sujet, c'est que toutes sont décomposées par l'ébullition; elles le sont également par la dilution, soit rapidement, soit à la longue. Il reste toujours en dissolution une certaine quantité d'acide titanique qui peut être précipité par l'ammoniaque.

Le zinc, le fer et l'étain produisent avec ces liqueurs une coloration violette, puis un précipité d'hydrate de sesquioxyde. L'ammoniaque précipite complètement l'acide titanique de ces solutions. Les alcalis autres que l'ammoniaque, produisent également un précipité, mais ce précipité se dissout en partie. Les carbonates et les sulfures alcalins précipitent l'acide titanique, avec dégagement d'acide carbonique ou d'hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré n'agit pas sur ces liqueurs.

CHLORHYDRATE D'ACIDE TITANIQUE.

L'acide chlorhydrique concentré dissout facilement l'acide titanique obtenu, par la précipitation des différentes combinaisons qui le contiennent au moyen de l'ammoniaque. On obtient encore une dissolution parfaitement limpide,

surtout après un repos de plusieurs jours, quand on abandonne à lui-même le produit de la décomposition du bichlorure de titane par l'eau. Du bichlorure de titane exposé à l'air humide se décompose. Il se forme un liquide parfaitement clair quand on ajoute de l'eau au produit solide qui a pris naissance au bout d'un certain temps. A quel état se trouve le titane dans les dissolutions? Demoly prétend avoir isolé la combinaison $TiCl^2,5HO$, qui perd 3 équivalents d'eau à 100 degrés. D'autres auteurs ont obtenu la combinaison $TiCl^2,8HO$. On ne sait rien de bien précis sur les transformations du bichlorure de titane en présence de l'eau, ainsi que sur la dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique.

Weber et Merz pensent que la dissolution du bichlorure de titane dans l'eau contient non pas un chlorure de titane, mais est constitué par un oxychlorure de titane. Cette dissolution perd en effet, quand on l'abandonne à l'air, quand on la fait évaporer doucement ou quand on l'abandonne au-dessus de la chaux sous une cloche, de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu soluble dans l'eau en majeure partie. Mais il nous semble qu'il est assez difficile qu'on affirme quelque chose de précis sur des produits non cristallisés, de composition non constante, tels que les ont observés divers auteurs. Nous donnons le résumé du travail de Merz, à ce sujet, pour qu'on puisse se rendre compte de la valeur de pareilles études.

Cet auteur a trouvé que le chlorure de titane, exposé à l'humidité, se transforme en une poudre jaune, puis blanche, qui tombe peu à peu en déliquescence. La solution qui en résulte, séchée sur l'acide sulfurique se prend en une masse semblable à de la paraffine, soluble dans l'eau, dont la composition est :

$$2TiCl^2,5TiO^2 + 28HO,$$

ou

$$TiCl^2,3TiO^2 + 16HO.$$

Exposée au-dessus de la chaux, elle laisse le produit :

$$2TiCl^2,7TiO^2 + 16HO,$$

ou

$$TiCl^2,3TiO^2,8HO.$$

Chauffée à l'air elle perd de l'acide chlorhydrique et laisse un produit de formule :

$$TiCl^2,4TiO^2 + 12HO.$$

Enfin, séchée à 100 degrés, elle ne renferme plus que 0,94 de chlore.

SULFATE D'ACIDE TITANIQUE, TiO^2,SO^3.

L'acide sulfurique concentré dissout toutes les variétés d'acide titanique.

Merz a constaté comme H. Rose que les solutions d'acide titanique dans l'acide sulfurique sont très instables; elles laissent déjà déposer cet acide par dilution. L'acide titanique, humecté d'acide sulfurique très concentré, s'échauffe, et à l'ébullition il se dissout entièrement. Cette dissolution devient gélatineuse par le refroidissement; mais, si l'on évapore une partie de l'acide sulfurique, il reste une poudre blanche, qui, desséchée sur une brique, puis chauffée à 180 degrés, a pour composition:

$$TiO^2,SO^3.$$

L'eau enlève presque tout l'acide sulfurique à cette combinaison. Ce produit calciné perd tout l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique le dissout lentement à froid, plus rapidement à chaud.

Voici les analyses de Merz :

	Calculé.	Trouvé.	
TiO^2	50,62	de 48,59	à 50,17
SO^3	49,38	50,33	49,33
HO		1,08	0,50

Glatzel, en oxydant le sulfate de sesquioxyde de titane par l'acide azotique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, a obtenu une dissolution incolore. Cette dissolution, débarrassée de l'excès d'acide sulfurique par une évaporation lente, fournit une masse gommeuse, jaunâtre, translucide, très avide d'eau, entièrement soluble dans l'eau, qui a pour formule :

$$TiO^2,SO^3,3\,HO.$$

SULFATE BASIQUE ET HYDRATÉ D'ACIDE TITANIQUE, $TiO^2,SO^3,18\,TiO^2,HO$.

H. Rose, en versant de l'acide sulfurique dans une solution saturée de surtitanate de potasse dans l'acide chlorhydrique, a obtenu un sel qui contient

TiO^2	86,83
SO^3	7,78
HO	15,39

et qui par conséquent correspond bien comme composition à la formule indiquée.

SULFATE DOUBLE DE POTASSE ET D'ACIDE TITANIQUE, $KO,SO^3+TiO^2,2\,SO^3+3HO$.

Warren a obtenu ce sel à l'état anhydre par l'action du bisulfate de potasse fondu sur l'acide titanique. Glatzel, en ajoutant du sulfate de potasse en quantité théorique à la solution du sulfate $TiO^2,2SO^3$ et évaporant dans le vide, en a obtenu ce sel double sous la forme de petits cristaux facilement solubles dans l'eau et décomposables à l'ébullition.

AZOTATE D'ACIDE TITANIQUE, $5TiO^2,AzO^5+6HO=5(TiO^2,HO)AzO^5,HO$.

L'acide titanique pur se dissout dans l'acide azotique concentré; la solution évaporée au-dessus de la chaux vive se recouvre d'une pellicule irisée, puis elle fournit une masse formée de lamelles brillantes répondant à la composition indiquée.

Ce sel se dissout dans l'eau froide, mais mal; à chaud la solution aqueuse laisse précipiter de l'acide titanique TiO^2 (Merz).

Le titanate acide de potasse traité par l'acide azotique donne également, d'après Merz, naissance à de l'azotate d'acide titanique. Cependant Berzelius avait pensé que le corps ainsi produit ne contient pas d'acide azotique.

PHOSPHATE D'ACIDE TITANIQUE, $2TiO^2,PhO^5$.

H. Rose a constaté que l'acide phosphorique donne avec la dissolution de l'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, un précipité gélatineux de couleur jaunâtre. Ce précipité se dissout dans un excès d'acide phosphorique, comme aussi dans un excès de solution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique. Les solutions ainsi obtenues donnent par évaporation une matière brillante et amorphe.

Merz a reconnu que le phosphate d'ammoniaque précipite presque tout l'acide titanique de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique; il se forme un précipité gélatineux, qui, lavé et calciné, a la formule indiquée. Il est probable que ce corps n'est que le produit de la décomposition par l'eau du composé TiO^2,PhO^5, qui a dû se produire d'abord et qui est facilement décomposé par l'eau. Il faut, en effet, laver longtemps le produit pour que la liqueur filtrée ne contienne plus d'acide phosphorique. Le corps ainsi obtenu retient une petite quantité d'ammoniaque qu'il n'abandonne qu'à une température assez élevée.

Le produit séché à 110 degrés contient 3 équivalents d'eau, qu'il perd à une température plus élevée. L'ammoniaque lui enlève la majeure partie de l'acide phosphorique qu'il contient.

Analyse.	Calculé.	Merz. Trouvé.
$2TiO^2$	53,59	54,11
PhO^5	46,41	46,05

PHOSPHITE D'ACIDE TITANIQUE.

H. Rose (*Ann. de Pogg.*, t. V, p. 47) a obtenu ce corps, sous la forme d'un précipité blanc, en mélangeant une dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique et une dissolution neutralisée par de l'ammoniaque de trichlorure de phosphore dans l'eau. Le produit ainsi obtenu, chauffé dans une cornue, a laissé un résidu noir pendant qu'il se dégageait de l'hydrogène mélangé d'hydrogène phosphoré.

ARSÉNIATE D'ACIDE TITANIQUE.

Quand dans une solution d'acide titanique on verse de l'acide arsénique, il se produit un précipité qui se redissout d'abord. A un moment donné il se forme un précipité volumineux d'arséniate d'acide titanique, qu'un excès d'acide arsénique dissout de nouveau.

TITANATES.

L'acide titanique ne se combine pas facilement aux bases. Ce n'est en général qu'à des températures assez élevés qu'il donne avec les alcalis des combinaisons qui, dans ces conditions, le plus souvent sont cristallisées. Ces sels sont en général peu solubles dans l'eau ; l'acide chlorhydrique concentré les dissout, l'acide étendu les décompose avec précipitation d'acide titanique. On trouve un certain nombre de titanates dans la nature. Les types les mieux étudiés des titanates sont les titanates neutres et les bititanates.

Hautefeuille, le premier, a fait voir que les principaux titanates se ramènent aux types :

$$RO,TiO^2,$$
$$2RO,TiO^2,$$

et il a étudié un certain nombre de ces sels. Mallard (*Ann. de phys. et de chim.*, 1re série, t. XXVIII, p. 102) est arrivé aux mêmes conclusions en déterminant les quantités d'acide carbonique expulsées des carbonates alcalins par des poids déterminés d'acide titanique. Il a trouvé que sur le bec Bunsen il y a expulsion d'environ la moitié de l'acide carbonique qui est chassé sur le chalumeau. Quand il a laissé refroidir le creuset chauffé au chalumeau en le remettant sur le bec Bunsen, le creuset a augmenté de poids de façon que la matière chauffée avait repris l'acide carbonique chassé à une température plus élevée.

TITANATES DE POTASSE.

TITANATE NEUTRE DE POTASSE ANHYDRE, KO,TiO^2.

Ce sel se produit quand on fait fondre de l'acide titanique avec un excès de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Il y a déplacement de l'acide carbonique par l'acide titanique équivalent à équivalent. Après le refroidissement de la matière, on trouve deux couches distinctes : la couche supérieure est du carbonate de potasse contenant des traces d'acide titanique ; la couche inférieure est formée de titanate pur (H. Rose).

Quand on fait fondre l'acide titanique avec de la potasse, on obtient le même sel. (Vauquelin).

Ce sel se présente sous la forme d'une masse fibreuse de couleur jaunâtre, plus facilement fusible que le carbonate de potasse. L'eau décompose ce sel.

TITANATE NEUTRE HYDRATÉ, $KO,TiO^2,4HO$.

Demoly (*Comptes rendus* de Laurent et Gerhardt, 1849, p. 325) a obtenu ce sel en faisant bouillir avec de la potasse caustique de l'acide titanique récemment précipité par l'ammoniaque. L'acide titanique se dissout lentement, et, en faisant évaporer la dissolution, ce sel cristallise. Demoly l'a encore produit en faisant fondre le titanate anhydre avec un excès de potasse et dissolvant la matière fondue dans l'eau, puis faisant cristalliser la dissolution. Ce sel se présente sous la forme de cristaux prismatiques colorés, facilement solubles dans l'eau. Il est très hygrométrique et présente une réaction fortement alcaline. Il est précipité de sa dissolution dans l'eau soit par l'alcool, soit par les dissolutions aqueuses des sels alcalins.

TITANATES ACIDES DE POTASSE.

1° TRITITANATE, $KO,3TiO^2,2HO$.

Demoly a obtenu ce sel sous la forme d'un précipité amorphe insoluble en ajoutant du carbonate de potasse à la dissolution de l'acide titanique dans l'acide chlorhydrique. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique concentré, donne le composé :

$$KO,6TiO^2,2HO.$$

2° TRITITANATE DE POTASSE, $KO,3TiO^2,3HO$.

Quand on traite le titanate neutre et anhydre de potasse par l'eau en excès, il se produit, d'après H. Rose, une poudre blanche très légèrement brunâtre qui, examinée sous le microscope, est formée de cristaux très nets. Ce sel se dissout dans l'acide chlorydrique froid, quand il n'a été lavé qu'à l'eau froide. Quand il a été séché à 100 degrés, il ne se dissout plus complètement dans l'acide chlorhydrique. Chauffé avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il donne un mélange d'acide titanique et de chlorure de potassium.

3° HEXATITANATE, $KO,6TiO^2,3HO$.

Ce sel se produit quand on traite par l'acide chlorhydrique concentré le sel précédent préalablement calciné.

Analyse du sel calciné (H. Rose) :

	Calculé.	Trouvé.	
KO...........	16,07	de 17,33	à 18,01
TiO^2..........	83,93	82,67	81,99

Analyse du sel non calciné, mais séché à 100 degrés (Weber) :

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
KO...............	14,71	14,10
TiO^2.............	76,85	76,46
HO..............	8,44	9,06

TITANATES DE SOUDE.

1° TITANATE DE SOUDE NEUTRE ET ANHYDRE, NaO,TiO^2.

Ce sel a été obtenu par H. Rose comme le sel correspondant de potasse.

2° TITANATE DE SOUDE HYDRATÉ, $NaO,TiO^2,4HO$.

Demoly l'a préparé comme le sel correspondant de potasse.

TITANATES ACIDES DE SOUDE.

1° $2NaO,9TiO^2,5HO$.

Ce sel a été obtenu par H. Rose en traitant le titanate neutre de soude par l'eau en excès. Il se présente sous la forme d'une poudre d'un aspect vitreux. Quand il n'a pas été lavé à l'eau chaude, il se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique.

Analyse du sel desséché à 100 degrés :

	Calculé.	H. Rose. Trouvé.		Weber (moyenne).
	—			—
NaO	13,03	de 15,14	à 15,30	13,04
TiO^2.........	77,52	74,73	75,47	77,18
HO..........	9,45	10,13	9,23	9,29

2° $NaO,20TiO^2$.

S'obtient quand on traite par l'acide chlorhydrique concentré le sel précédent préalablement calciné.

TITANATE DE CHAUX OU PEROWSKOVITE, CaO,TiO^2.

Ebelmen (*Comptes rendus*, t. XXXII, p. 711) a, le premier, reproduit ce minerai à l'état cristallisé. Pour cela, il a fait chauffer, pendant longtemps, à une température très élevée, un mélange de chaux, d'acide titanique et de carbonate de potasse. En traitant la masse produite par une dissolution acide très étendue, il reste des cristaux de poids spécifique égal à 4,10; ces cristaux présentent la forme de cubes modifiés sur les arêtes.

Ebelmen (*Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 525) a encore obtenu ce composé en faisant agir à haute température de la chaux sur un silicate de titane et d'alcali entièrement vitreux. La matière devient cristalline et par l'action des acides on isole un sable cristallin, identique par la forme, par la densité, par la composition, à la perowskovite, TiO^2,CaO.

Hautefeuille est arrivé à reproduire le titanate de chaux ou *perowskovite*, par la décomposition du sphène sous l'influence de la vapeur d'eau. Pour cela, il fond au rouge un mélange de silice et d'acide titanique à équivalents égaux dans un excès de chlorure de calcium. Quand la matière est fondue, il fait arriver dessus un courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 50 degrés environ. En reprenant la matière par l'eau, par l'acide chlorhydrique, puis par la potasse en dissolution, il arrive à isoler des cristaux présentant la forme et les caractères de la perowskovite. La substitution, dans ces expériences, de

l'acide chlorhydrique à l'acide carbonique donne les mêmes cristaux. Le produit artificiel obtenu dans ces expériences ressemble à la perwskovite naturelle.

Analyse.	Hautefeuille. Observé.			Calculé.
—				—
TiO^2............	60	59	59	59,42
CaO............	39	39	41	40,58

TITANATE NEUTRE DE MAGNÉSIE, MgO,TiO^2.

Hautefeuille a préparé ce titanate de magnésie en mélangeant, dans un creuset de platine, de l'acide titanique avec une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque et dix fois son poids de chlorure de magnésium. Le creuset de platine, muni de son couvercle, est chauffé dans un creuset de terre au rouge blanc pendant quelques instants, puis retiré du feu. Le produit obtenu est lavé à l'eau, puis à l'acide acétique.

Les cristaux de titanate de magnésie sont des tables hexagonales ou rhomboïdales d'un grand éclat. L'examen de ces cristaux dans la lumière polarisée a fait penser à l'auteur qu'ils appartiennent au système rhombique comme la perowskovite. Ces cristaux ont une légère nuance rose due à des traces de manganèse. Leur densité est égale à 3,91.

Analyse	Hautefeuille. Observé.		Calculé.
—	I.	II.	—
TiO...........	65,38	67,94	67,22
MgO...........	34,62	32,06	32,78

L'analyse correspond à celle d'un échantillon obtenu sans addition de chlorhydrate d'ammoniaque au mélange d'acide titanique et de chlorure de magnésium, ce qui explique l'excès de magnésie.

TITANATE BIBASIQUE DE MAGNÉSIE, $2MgO,TiO^2$.

Le titanate bibasique de magnésie a été obtenu par Hautefeuille en portant au rouge vif pendant quatre heures le mélange suivant :

Acide titanique..........	2	parties.
Magnésie...............	1	—
Chlorure de magnésium...	10	—

Après son refroidissement, on traite la matière par l'eau, qui dissout en s'échauffant le chlorure de magnésium en excès. On lave à grande eau, et on rejette tout ce qui reste trop longtemps en suspension. Les cristaux purifiés par l'eau sont traités par l'acide acétique étendu à la température de l'ébulli-

tion, jusqu'à dissolution complète des lames irrégulières mélangées aux beaux cristaux octaédriques de titanate. Ce titanate est un très beau produit de laboratoire.

La densité du titanate bibasique de magnésie est de 3,52.

Les cristaux octaédriques n'ont pas d'action sur la lumière polarisée ; ce sont donc des octaèdres réguliers. Ils sont plus durs que le verre.

Analyse.	Hautefeuille. Observé. I.	II.	Calculé.
TiO^2	51,65	50,86	50,62
MgO	48,35	49,14	49,14

TITANATE BIBASIQUE DE PROTOXYDE DE FER, $2FeO,TiO^2$.

Le titanate bibasique de protoxyde de fer a été préparé par Hautefeuille, en chauffant pendant quelques heures un mélange de 2 parties d'acide titanique et de 5 parties de protofluorure de fer, additionné d'un grand excès de chlorure de sodium. Après le refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau, qui enlève par dissolution le chlorure de sodium, et entraîne mécaniquement le fluorure de fer. L'eau bouillante et les acides étendus permettent d'isoler une matière en beaux cristaux réfléchissant la lumière comme l'acier. Les cristaux, sous certaines incidences, présentent la couleur pourpre d'une dissolution de permanganate de potasse.

La densité de ces cristaux est de 4,37.

Ces cristaux semblent appartenir au système rhombique. Les angles mesurés sont les suivants :

mm	127° 30′
h^1g^1	90°
h^1h^2	135°

Analyse.	Hautefeuille. Observé.	Calculé.
TiO^2	35,3	36,28
FeO	64,7	63,72

Ce composé n'est pas magnétique. Tout le fer y est à l'état de protoxyde. Quand on essaye de reproduire ces cristaux dans de larges capsules, il se produit de l'acide titanique et du sesquioxyde de fer, qui cristallisent séparément ; chaque espèce de cristaux ne renferme que des traces de l'autre matière.

TITANATE BIBASIQUE DE MANGANÈSE.

Le titanate bibasique de manganèse n'a pu être obtenu par Hautefeuille à l'état de pureté. Il a cependant obtenu des cristaux assez nets en chauffant

l'acide titanique et le fluorure de manganèse ; mais ces cristaux étaient mélangés à des lames très fragiles de titanate monobasique qu'il n'a pu séparer complètement.

SILICOTITANATES.

Il existe un certain nombre de silicotitanates naturels, le sphène et la greenovite. Hautefeuille les a reproduits artificiellement.

SILICOTITANATE DE CHAUX OU SPHÈNE, CaO,SiO^2,TiO^2.

Hautefeuille est arrivé le premier à reproduire le sphène, en faisant chauffer ensemble un mélange de 3 parties de silice et de 4 parties d'acide titanique, avec un grand excès de chlorure de calcium fondu. Le creuset de platine contenant ces matières est chauffé pendant une heure environ à une température élevée La masse fondue que renferme le creuset est traitée par l'eau chaude additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Il reste après lavage de la matière les cristaux de sphène.

Analyse.	Hautefeuille.		Calculé.
SiO^2	30,1	30,9	30,30
TiO^2	42,0	41,3	41,41
CaO	27,9	27,8	28,29

SILICOTITANATE DE CHAUX ET DE MANGANÈSE (*Sphène rose, greenovite*) $(CaO,MnO),TiO^2,SiO^2$.

Hautefeuille est également arrivé à reproduire le *sphène* rose ou *greenovite*, en chauffant un mélange d'acide titanique et de silice avec du chlorure de calcium additionné d'une petite quantité de protochlorure de manganèse. Dans ces cristaux, le protoxyde de manganèse remplace isomorphiquement la chaux :

Analyse.	Hautefeuille.		Rapport des quantités d'oxygène.
SiO^2	31,9		2
TiO^2	38,5		2
CaO	20,7	0,7	1
MnO	8,9	0,3	

TITANOTUNGSTATES.

Lecarme (*Bull. Société de chimie*, t. XXXVI, p. 18) a, d'après Klein, obtenu des titanotungstates analogues aux silicotungstates en opérant comme l'a fait Marignac. Les sels étudiés correspondent aux formules :

$$4RO,10TuO^2,TiO^2,nHO,$$
$$4RO,12TuO^2,TiO^2,n'HO.$$

Les acides correspondant à ces sels auraient également été isolés.

SULFURE DE TITANE.

H. Rose a le premier préparé ce corps, en faisant passer au rouge vif un courant de sulfure de carbone sur de l'acide titanique. Il se dégage de l'acide carbonique et il reste un mélange de sulfure de titane et d'acide titanique non attaqué, fait qui fut bientôt constaté par H. Rose lui-même.

Berthier a également obtenu un mélange de sulfure de titane et d'acide titanique, et probablement d'azoture de titane, en chauffant dans un creuset brasqué un mélange de 1 partie de rutile, 1 partie de carbonate de soude sec, 1 partie de soufre et 1/5 de charbon. Il se produit une masse fondue noire qui contient une grande quantité de lamelles jaunes de sulfure de titane. La matière ainsi produite est concassée, mise dans l'eau, qui dissout le sulfure de sodium produit, puis traitée par l'acide sulfurique qui dissout une certaine quantité de composés de titane formés en même temps que le sulfure, puis lavée encore à l'eau. S'il reste des grains noirs, c'est que le sulfure n'est pas pur, et on soumet le produit de nouveau au même traitement. On peut du reste séparer par lévigation le sulfure de titane obtenu de cette matière noire, qui est plus ourde que le sulfure de titane. Le produit, comme celui préparé par H. Rose, est loin d'être pur.

Ebelmen a trouvé que les analyses du sulfure de titane faites par Henri Rose correspondent à la composition Ti^2S^3 plutôt qu'à celle de TiS^2. Il a constaté de plus que le traitement de l'acide titanique par le sulfure de carbone ne donne pas des produits de composition constante : le sulfure obtenu est tantôt noir, tantôt vert sombre. Le poids du produit obtenu comparé à celui de l'acide titanique employé, répond bien à la formation du composé Ti^2S^3 ; mais cette coïncidence n'est qu'apparente, et il reste toujours de l'acide titanique.

Pour préparer le sulfure de titane, Ebelmen s'est servi d'un mélange de sulfure d'hydrogène et de bichlorure de titane, qu'il faisait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Le dispositif est le même que celui employé dans la préparation du sesquichlorure de titane. Le bichlorure de titane est chauffé jusque vers son point d'ébullition pendant qu'il est traversé par un courant d'hydrogène sulfuré bien sec. La réaction se produit régulièrement ; l'intérieur du tube de

porcelaine se tapisse d'une couche épaisse de bisulfure, pendant qu'il se dégage du gaz acide chlorhydrique.

Le produit ainsi obtenu est en larges lames cristallines, douées d'un vif éclat métallique jaune de laiton. Il s'étend sur la peau, qu'il recouvre d'une couleur métallique continue et fortement adhérente, exactement comme cela arrive pour l'or mussif, et il s'altère lentement à l'air humide, en exhalant une odeur sensible d'hydrogène sulfuré. Mais il ne se dissout ni dans l'acide chlorhydrique ni dans l'acide sulfurique étendu. L'eau régale le dissout sans résidu notable. Chauffé, il s'enflamme et se convertit en acide titanique, qui conserve la forme des lamelles du bisulfure employé.

Dans la préparation précédente, il y a toujours, au fond de la cornue qui contenait le bichlorure, une certaine quantité d'un produit vert olivâtre prenant l'éclat métallique, sous le frottement, et qui est aussi du bisulfure de titane. La réaction de l'hydrogène sulfuré sur le bichlorure commence donc à une température voisine du point d'ébullition de ce dernier corps ; mais le produit est loin d'être aussi beau que celui qui se dépose dans le tube à réduction :

Analyse.	Calculé.	Ebelmen. Trouvé.		Moyenne.
Ti	43,86	44,12	44,05	44,08
S	56,14	56,40	»	»

Regnault a constaté que le sulfure de titane chauffé au rouge vif dans un courant de vapeur d'eau donne naissance à de l'acide titanique et à de l'hydrogène sulfuré. H. Rose a trouvé aussi que le produit qu'il avait préparé est lentement attaqué par la potasse dissoute dans l'eau ; il y a formation de titanate de potasse et de sulfure de potassium :

$$TiS^2 + 3KO,HO = KO,TiO^2 + 2KS + 3HO.$$

FLUORURES DE TITANE.

PROTOFLUORURE DE TITANE : Ti Fl (?).

Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. LIX, p. 189) a obtenu ce corps en chauffant du fluotitanate de potasse dans un courant d'hydrogène sec mélangé d'une petite quantité d'acide chlorhydrique à une température très élevée. Il se présente sous la forme de cristaux prismatiques d'un beau violet foncé, présentant les angles de 135 degrés caractéristiques du prisme à base carrée.

Analyse.	Hautefeuille. Calculé.	Trouvé.
Ti	56,3	56,1
Fl	43,7	40,0
Perte en fluor	»	3,9

Ce corps est sans doute le même que le suivant.

SESQUIFLUORURE DE TITANE : Ti^2Fl^3.

Obtenu par Hautefeuille en faisant chauffer à une température voisine du point d'ébullition du cadmium du fluotitanate de potasse dans une atmosphère d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. Il se présente sous la forme d'un composé violet pourpre, soluble dans l'eau et qui se décompose quand on le chauffe à l'air, en abandonnant du bifluorure de titane.

Weber (*Ann. de Poggend.*, t. CXX, p. 291) a obtenu un composé *insoluble dans l'eau*, en chauffant à très haute température du fluotitanate de potasse dans une atmosphère d'hydrogène. La masse, fondue, est d'un violet intense, de laquelle on enlève le fluorure de potassium et le fluotitanate par l'eau, sans qu'il soit cependant possible de débarrasser complètement le produit violet des sels de potasse. Une longue ébullition de ce produit avec l'eau semble produire la décomposition du corps.

BIFLUORURE DE TITANE : $TiFl^2$ (?)

Ce corps a été obtenu par Unverdorben (*Neu. Journ. der Pharm.*, t. IX, p. 1 et 32) en distillant un mélange d'acide titanique, de spath fluor et d'acide sulfurique dans une cornue de plomb. Il se produit un dégagement gazeux abondant, et quand on chauffe pendant suffisamment de temps, il distille un liquide oléagineux, de couleur jaunâtre, qui se décompose par l'eau en abandonnant de l'acide titanique. Quand dans cette opération on emploie une cornue de verre, il se produit en même temps du fluorure de silicium.

Marignac pense avoir obtenu un bifluorure de titane en distillant une certaine quantité de fluotitanate de magnésie dans une cornue de platine. Il est resté un résidu qui paraissait être un mélange de fluorure de magnésium et d'acide titanique. Le chapiteau de la cornue était recouvert d'un dépôt d'acide titanique insoluble, provenant de la décomposition d'une partie de fluorure de titane par la vapeur d'eau. Le col de la cornue renfermait un produit blanc léger, assez abondant, qui, au contact de l'eau, s'est dissous avec sifflement, en produisant une dissolution trouble, qui s'est éclaircie par filtration. Concentrée par l'évaporation, elle a dégagé de la vapeur d'eau sans acide fluorhydrique. En devenant sirupeuse, elle a blanchi et s'est prise en une masse gélatineuse ayant l'odeur de l'acide fluorhydrique.

BIFLUORURE DE TITANE HYDRATÉ : $TiFl^2,2HO$.

Berzelius a obtenu ce corps en faisant dissoudre l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique. On évapore la dissolution acide dans des vases de platine jusqu'à consistance de sirop, et alors une partie de ce corps cristallise. L'eau décom-

pose ces cristaux en un sel acide qui se dissout (acide hydrofluotitanique, $HFl,TiFl^2$) et un sel basique qui reste et que l'on peut chauffer au rouge sans qu'il perde le fluor qu'il contient. Ce dernier corps est sans doute un oxyfluorure.

C'est probablement le même corps que Merz et Glatzel ont obtenu en dissolvant le titane dans l'acide fluorhydrique. L'attaque du titane se fait avec dégagement d'hydrogène et production d'un liquide incolore paraissant jouir des mêmes propriétés que celles indiquées par Berzelius.

FLUOTITANATES.

L'acide fluotitanique, $HFl,TiFl^2$, analogue à l'acide hydrofluosilicique, n'a pas été isolé d'une façon bien certaine. Mais il existe à l'état de combinaison avec un grand nombre de bases. Les fluotitanates ont été étudiés d'abord par Berzelius, ensuite par Marignac. Leur étude est très importante, parce qu'elle fait ressortir d'une façon très nette la vraie nature chimique du titane. Ce corps doit être placé à côté du silicium et de l'étain. Les fluotitanates étudiés sont en effet pour la plupart isomorphes avec les fluosilicates ou bien avec les fluostannates correspondants.

FLUOTITANATE D'AMMONIAQUE : $AzH^4Fl,TiFl^2$.

Ce sel a été préparé par Berzelius, en mêlant à une dissolution d'acide titanique dans l'acide fluorhydrique, de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité qui tend à se produire ne se dissolve plus facilement; après quoi on évapore la liqueur. Le sel cristallise en paillettes brillantes, tout à fait semblables à celles que donne le sel de potasse. Quand on chauffe ce sel dans un vase de platine, il donne, à une température inférieure à celle du rouge, un sublimé de fluorure d'ammonium. Il reste dans la cornue du fluorure titanico-ammonique, corps qui conserve la forme du sel qui a été chauffé, et qui se compose de fluorhydrate d'ammoniaque combiné probablement à une quantité double de fluorure de titane. Au rouge naissant il entre d'abord en fusion, puis se sublime. Il se dissout dans l'eau ; sa saveur est acide et astringente. On peut verser beaucoup d'alcali dans sa dissolution sans qu'elle donne lieu à un précipité.

Marignac (*Ann. des mines*, 5e série, t. XV, p. 228) a étudié ce sel à nouveau. Il a trouvé qu'il paraît isomorphe avec le fluostannate correspondant. Il se présente sous la forme de lamelles lenticulaires croisées deux à deux comme le sont souvent les cristaux de fluostannate. Ces cristaux paraissent dériver d'un rhomboèdre dont l'angle est de 107 à 108 degrés comme pour le fluostannate.

Pour analyser ce sel, Marignac a dosé le titane à l'état d'acide titanique, en précipitant la dissolution par l'ammoniaque, et le fluor à l'état de fluorure de

calcium. La calcination de ce sel en présence de l'acide sulfurique produit dans certains cas une perte de titane à l'état de fluorure volatil.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.
—	—	—
AzH^4	18,09	»
Ti	24,62	23,41
Fl	57,29	58,14

FLUOTITANATE SESQUI-AMMONIQUE : $3AzH^4Fl, 2TiFl^2$.

Marignac a obtenu ce sel en faisant cristalliser une dissolution de fluorure de titane avec du fluorure d'ammonium en excès. Ce sel se produit dans une dissolution acide ou ammoniacale. Il se présente sous la forme de prismes carrés terminés par une base perpendiculaire à l'axe et ne portant aucune modification, en sorte qu'on pourrait également le rapporter à un prisme rectangulaire.

Une fois seulement Marignac a obtenu de très petits cristaux offrant toute l'apparence de cubes tronqués à la fois par les faces de l'octaèdre et par celles du dodécaèdre rhomboïdal. Malheureusement ils s'effleurissent peu à peu à l'air, de sorte que les mesures faites ont été approchées seulement.

En tous cas, ce sel paraît isomorphe avec le fluosilicate sesqui-ammonique.

La dissolution de ce sel ne fait pas effervescence avec le carbonate d'ammoniaque.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.	
—	—		
AzH^4	22,88	»	»
Ti	20,76	19,95	18,52
Fl	56,36	»	56,48

FLUOTITANATE DE POTASSE : $Ti, KFlFl^2, HO$.

Ce sel, d'après Berzelius, se prépare en versant de la potasse dans l'acide hydrofluotitanique jusqu'à ce que le précipité qui tend à se former se redissolve difficilement. Le sel cristallise, par le refroidissement, en paillettes semblables à celles de l'acide borique. Par la dessiccation il devient d'un blanc de lait et soyeux. Il fond au rouge sans perdre de fluorure de titane. Si on le fait fondre avec du bisulfate de potasse, une partie du fluorure de titane est volatilisée.

Berzelius avait admis que ce sel est anhydre.

Marignac (*Ann. des mines*, 5e série, t. XV, p. 225) a trouvé que ce sel ressemble tout à fait au fluostannate lamellaire. Les cristaux de ce sel sont des lames généralement octogones, excessivement minces, essentiellement formées d'une large base P, d'un prisme rhomboïdal M presque rectangulaire, et du prisme rectangulaire AE. On y trouve encore ordinairement les facettes *e* comprises entre la base et les faces latérales et assez nettes. Enfin, des miroi-

tements peu distincts indiquent parfois l'existence de faces $m^{\frac{1}{2}}$, $\mu^{\frac{2}{3}}$, $\alpha^{\frac{1}{2}}$.

	Calculé.	Observé.
M — M	91° 6′	*91° 6′
M : A	135° 33′	135° 30′
M : E	45° 33′	45° 30′
P : $m^{1/2}$	118° 14′	128° environ.
P : M	96° 12′	*96° 12′
P : $\mu^{2/3}$	68° 15′	68° 50′ ?
P : *e*	115° 40′	*115° 40′
P : E	90° 0′	90° 0′
P : A	98° 42′	98° 50′
P : $\alpha^{1/2}$	51° 19′	50° environ.
M : *e*	132° 41′	132° 38′
M : *e′*	125° 46′	125° 54′

Analyse	Calculé.	Marignac. Observé.	
K	30,32	31,44	»
Ti	18,92	17,70	19,92
Fl	44,86	»	44,86
HO	6,28	6,24	6,28

FLUOTITANATE DE SOUDE : NaFl,TiFl².

Berzelius a constaté que ce sel, préparé comme le précédent, est très soluble dans l'eau, cristallise difficilement, et forme la plupart du temps une croûte saline irrégulière.

Marignac a trouvé que les cristaux de ce sel appartiennent à un prisme hexagonal. D'après ce savant, le plus souvent ce sel présente la même apparence que le fluostannate correspondant, celle d'un dépôt grenu ou mamelonné assez adhérent aux parois de la capsule de platine dans laquelle s'est évaporée ou refroidie la dissolution.

Cependant, par une évaporation très lente, on parvient à avoir, au lieu de ces croûtes, des cristaux mieux formés, et l'on peut y reconnaître la forme du prisme hexagonal. L'angle de ces prismes est de 120 degrés. Quant aux pointements, ils restent tout à fait indistincts. De ce fait Marignac conclut à l'isomorphisme de ce corps avec le fluosilicate de soude.

Ce sel est anhydre.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.		
Na	22,01	»	21,89	21,78
Ti	23,45	23,65	22,99	23,34
Fl	54,54	»	»	»

FLUOTITANATE SESQUISODIQUE ACIDE : 3NaFl,HFl,2TiFl².

Marignac (*loc. cit.*) a obtenu ce sel comme le fluotitanate neutre de soude ; seulement la dissolution renfermant un excès de fluorure de sodium et d'acide fluorhydrique.

Les cristaux de ce sel appartiennent au prisme rhomboïdal droit.

Le fluotitanate en question se présente en petits cristaux très éclatants et très nets, offrant l'apparence de prismes hexagonaux basés et bordés par une facette sur toutes les arêtes des bases. Ils résultent en réalité du prisme rhomboïdal M, tronqué latéralement par les faces E, et dont la base P est bordée par les facettes m et e^2.

		Calculé.	Trouvé.
M — M	=	125° 20′	* 125° 20′
M : E	=	117° 20′	117° 20′
E : e^2	=	133° 0′	133° 0′
E : p	=	90° 0′	90° 0′
m — m	=	101° 28′	101° 10′
M : m	=	135° 26′	135° 30′
M : P	=	90° 0′	90° 0′
E : m	=	109° 6′	109° 5′
m — m	=	141° 48′	141° 48′

Ces cristaux présentent deux axes optiques situés dans le plan diagonal parallèle à A, ayant pour ligne moyenne l'axe b. Ils seraient perpendiculaires à des faces comprises entre E et e^2.

La dissolution de ce sel fait effervescence avec le carbonate d'ammoniaque.

Le sel cristallisé peut être chauffé jusque vers 100 degrés, sans rien perdre. Chauffé au rouge sur une lame de platine, il décrépite, puis devient opaque, en perdant de l'acide fluorhydrique, sans fondre.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.	
Na	25,46	»	26,50
Ti	18,08	18,75	18,24
H	0,37	»	»
Fl	56,09	»	55,54

FLUOTITANATE DE STRONTIANE : SrFl,TiFl²2HO.

Marignac (*loc. cit.*) a trouvé que les cristaux de ce sel appartiennent à un prisme rhomboïdal oblique. Ces cristaux sont très petits, mais très éclatants. Ils présentent identiquement la même forme que le fluosilicate correspondant.

	Calculé.	Trouvé.
M — M.......	83° 14′	*83° 14′
P : M........	103° 50′	*103° 50′
M : α.........	112° 32′	*112° 32′
P ∧ α.........	123° 40′	123° 48′
P : (MM).....	111° 6′	»
α : (MM)......	125° 14′	»

Angle plan de la base........ 79° 18′

Ce sel ne perd rien à 100 degrés. A une température plus élevée, il abandonne de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Il se dissout bien dans l'eau froide, mais sa dissolution se trouble légèrement à l'ébullition.

Marignac n'a pas achevé l'analyse de ce sel. Il a trouvé que $1^{gr},702$ de ce sel, calciné avec de l'acide sulfurique, a laissé $1^{gr},566$ ou 92,01 pour 100 d'acide titanique et de sulfate de strontiane, au lieu de 92,32 que demande la formule adoptée.

FLUOTITANATE DE CHAUX : $CaFl,FiFl^2 + 3HO$.

Une dissolution de fluorure de titane acide, dans laquelle Marignac a fait dissoudre du carbonate de chaux, a laissé déposer, pendant son refroidissement, quelques cristaux très petits, fort peu distincts, dans lesquels l'auteur a pu reconnaître seulement des prismes de 80 à 85 degrés, mais il n'a pu en faire l'analyse à cause de leur faible quantité. Marignac pense que c'était du fluotitanate à deux équivalents d'eau isomorphe avec le fluostannate et avec le fluosilicate de chaux. Après que ces cristaux ont été recueillis, la liqueur a laissé bientôt déposer une quantité beaucoup plus considérable de cristaux mamelonnés, dont il était impossible de reconnaître la forme. Ces cristaux n'ont pu être obtenus, par recristallisation, sous la forme de prismes. A froid, l'eau paraît décomposer ces corps, en laissant un abondant résidu. En chauffant, ce résidu disparaît et on reproduit les mêmes cristaux mamelonnés.

Analyse.	Marignac. Observé.	Calculé.
Ca..............	15,50	15,56
Ti...............	19,08	19,07
Fl...............	»	44,36
HO..............	»	21,01

Berzelius avait obtenu des prismes qui se sont dissous dans de l'eau acide sans décomposition. L'eau pure a décomposé ces cristaux en une poudre blanche contenant un excès de fluorure de calcium, et il s'est produit une dissolution acide.

FLUOTITANATE DE MAGNÉSIE : $MgFl, TiFl^2 + 6HO$.

Berzelius décrit ce sel comme facilement soluble dans l'eau ; sa dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, cristallise en longues aiguilles qui ne se dissolvent pas complètement dans l'eau.

D'après Marignac, ces cristaux appartiennent à un rhomboèdre ; ils sont absolument semblables à ceux du fluostannate de magnésie. Ce sont des cristaux très nets et volumineux. L'angle du rhomboèdre est de 128 degrés.

Ce sel est très soluble dans l'eau froide ; sa dissolution, parfaitement limpide, se trouble légèrement par l'ébullition.

Ce sel perd, à 100 degrés, 18,20 pour 100 d'eau, c'est-à-dire trois équivalents. A 300 degrés, la perte a été de 40,33 ; mais, à cette température, il s'est volatilisé du fluorure de titane.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Observé.
Mg	8,29	8,08
Ti	16,58	15,65
Fl	38,58	»
HO	36,55	»

La quantité de titane ou d'acide titanique a été trouvée un peu faible, à cause de la volatilisation d'une certaine quantité de fluorure de titane.

FLUOTITANATE DE CUIVRE : $CuFl, TiFl^2, 4HO$.

Berzelius a obtenu ce sel en mélangeant des dissolutions d'acide titanique et de carbonate de cuivre dans l'acide fluorhydrique. Il a obtenu des aiguilles d'un vert bleuâtre pâle, très solubles dans l'eau et qui se décomposent en partie en se dissolvant dans l'eau.

Marignac (*Ann. des mines*, 5e série, t. XV, p. 566) a constaté que ces cristaux appartiennent à un prisme rhomboïdal oblique. Ils ont la même forme que ceux de fluosilicate et de fluostannate de cuivre. Ils sont tantôt prismatiques, comme ceux du fluostannate, tantôt aplatis et élargis suivant la face *a*, comme ceux du fluosilicate.

Angles de ces cristaux :

	Calculé.	Observé.
M — M	127° 6′	127° 10′
E : M	116° 27′	116° 20′
M : *a*	132° 15′	132° 0′
M : *e*	94° 56′	94° 50′
a : *e*	142° 41′	142° 50′
a ∧ *a*	104° 12′	104° 12′
e ∧ *e*	137° 12′	137° 26′
E : *e*	111° 24′	111° 10′
α : M	114° 7′	114° 0′
α : *e*	48° 23′	48° 30′
M : *e*	114° 16′	114° 48′

Ce sel peut être chauffé jusqu'à 100 degrés sans perdre d'eau.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.	
Cu	21,14	20,87	20,93
Ti	16,44	16,17	16,72
Fl	38,26	»	38,80
HO	24,16	»	»

FLUOTITANATE DE CUIVRE ET FLUORURE D'AMMONIUM : $AzH^4Fl + 2(CuFl, TiFl^2, 4HO)$.

Marignac a obtenu ce sel en mélangeant des dissolutions de fluotitanate de cuivre et de fluorure d'ammonium. Il a obtenu par évaporation de la dissolution des cristaux qui, exposés à l'air, s'effleurissent un peu à la longue et qui perdent promptement de l'eau lorsqu'on les chauffe. Ce sel se dissout complètement dans l'eau froide et peut, par l'évaporation spontanée ou à une douce chaleur, reproduire les cristaux primitifs. Cependant il arrive souvent que sa dissolution se trouble et laisse déposer un peu de fluorure de cuivre, par suite de la combinaison d'une partie du fluorure de titane avec le fluorure d'ammonium. L'addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique empêche cette décomposition.

Ces cristaux appartiennent au système du prisme carré. Le plus souvent, ils n'offrent que le prisme carré terminé par une base droite. Quelquefois les angles ou les arêtes de la base sont tronqués par les facettes a, $a^{1/2}$ et m. Il est assez rare de trouver réunis ces trois systèmes de modifications.

	Calculé.	Observé.
M — M	90° 0′	90° 0′
m — m	107° 32′	»
{ P : $a^{1/2}$	151° 42′	*151° 42′
{ P : a	132° 53′	133° 0′
a — a	117° 35′	»
{ P : m	123° 17′	113° 10′
{ P : M	90° 0′	90° 0′
{ M : m	146° 43′	146° 44′
$a^{1/2}$ — $a^{1/2}$	140° 50′	140° 52′

Ces cristaux se clivent assez facilement parallèlement à la base ; aussi peut-on constater facilement qu'ils possèdent un seul axe de double réfraction.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Observé.		
Cu	18,81	18,76	18,17	18,59
Ti	14,63	14,85	14,79	14,44
Fl	39,70	39,46	39,07	39,75
AzH^4	5,37	»	4,74	»
HO	21,49	»	»	»

FLUOTITANATE DE CUIVRE ET FLUORURE DE POTASSIUM : $KFl, 2(CuFl, TiFl^2, 4HO)$.

Marignac a trouvé que la préparation de ce sel est assez difficile. Le fluotitanate de potasse étant en effet peu soluble, lorsqu'on mêle du fluorure de potassium avec du fluotitanate de cuivre, la plus grande partie du premier sel cristallise à l'état de fluotitanate de potasse lamellaire ; il se précipite une quantité équivalente de fluorure de cuivre et il ne peut se former que très peu du sel triple cherché.

Les cristaux de ce sel appartiennent au système du prisme carré. Ils sont d'un beau bleu, semblables aux cristaux correspondants de fluorure de titane, de cuivre et d'ammonium. Cependant ils n'affectent que la forme du prisme carré, basé, sans modification.

Analyse.	Calculé.	Marignac. Trouvé.
—		—
Cu	17,70	18,54
Ti	13,76	14,00
K	10,96	9,96
Fl	37,36	»
HO	20,22	»

Outre ces fluotitanates, Berzelius en indique un certain nombre d'autres qui n'ont pas été l'objet d'une étude bien approfondie.

FLUOTITANATE DE FER.

Le composé s'obtient par la dissolution du fer titané dans l'acide fluorhydrique ; il se présente sous la forme de cristaux prismatiques jaune verdâtre, inaltérables à l'air et dont la formule est :

$$FeFl, TiFl^2, 6HO.$$

FLUOTITANATE DE NICKEL.

Ce corps se forme quand on dissout de l'acide titanique et de l'oxyde de nickel dans l'acide fluorhydrique. Il se présente en cristaux verts, solubles dans l'eau, de formule :

$$NiFl, TiFl^2, 6HO.$$

CHLORURES DE TITANE.

PROTOCHLORURE DE TITANE, TiCl.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 889) ont obtenu ce corps en décomposant par la chaleur le sesquichlorure de titane dans une atmosphère d'hydrogène.

Pour avoir ce corps à l'état de pureté, ils ont d'abord préparé le sesquichlorure par le procédé ordinaire. L'hydrogène a été déplacé par l'acide carbonique et le produit transvasé rapidement dans un matras d'essayeur rempli d'acide carbonique, et ce gaz a été chassé à son tour par de l'hydrogène.

Le matras contenant le sesquichlorure a été entouré de sable, qui a été chauffé au rouge sombre pendant que le courant d'hydrogène était maintenu. Il s'est dégagé du bichlorure en abondance ; puis, la température restant sensiblement constante, le dégagement a fini par se ralentir et par cesser presque complètement. Le matras a été ensuite refroidi, l'hydrogène déplacé par l'acide carbonique, et le produit a été scellé dans des tubes pleins d'acide carbonique. Le protochlorure jouit, en effet, de la propriété d'absorber, à froid, l'hydrogène et de prendre feu alors à l'air.

Le protochlorure ainsi préparé est noir, léger, attire l'humidité et forme avec elle une sorte de mousse. Il est avide d'eau ; il produit, projeté dans ce liquide, le bruit du fer rouge, et prend feu lorsqu'on laisse tomber sur lui une goutte de ce liquide de façon à ne pas le mouiller complètement. Il décompose l'eau très vivement avec dégagement d'hydrogène, et donne une solution jaune dont les propriétés se rapprochent de celles du sesquichlorure resté quelque temps à l'air. L'ammoniaque précipite ces solutions en noir bleuâtre ; le précipité devient bleu clair, puis blanc avec dégagement d'hydrogène. Ce corps est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il réagit sur l'alcool à 99°,5, avec dégagement d'hydrogène et production d'une liqueur jaunâtre qui précipite en noir bleu par l'ammoniaque.

Il est attaqué par le brome et donne la combinaison TiClBr bouillant à 176 degrés. Il se cristallise au rouge dans l'hydrogène, sans fondre. Il brûle à l'air comme de l'amadou, quand on le chauffe sur une lame de platine, et donne des fumées de bichlorure de titane en laissant un résidu d'acide titanique.

SESQUICHLORURE DE TITANE, Ti^2Cl^3.

Le sesquichlorure de titane a été découvert par Ebelmen (*Ann. de phys. et de chimie*, 3e série, t. XX, p. 386), qui l'a obtenu en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de bichlorure de titane et d'hydrogène. L'appareil dont s'est servi Ebelmen se compose : 1° d'un appareil producteur d'hydrogène

avec les éprouvettes destinées à purifier et à dessécher le gaz ; 2° d'une cornue tubulée renfermant le bichlorure de titane, cornue dans laquelle arrivait le tube à dégagement d'hydrogène par un tube plongeant dans le liquide ; 3° d'un tube en porcelaine ou en verre vert se prolongeant en dehors du fourneau destiné à le chauffer. Enfin, à l'extrémité du tube à réduction était ajusté un récipient tubulé, destiné à recueillir le bichlorure de titane non altéré.

L'appareil à hydrogène était purgé d'air, puis mis en communication avec la cornue contenant le bichlorure de titane. Quand le tube à réduction était chauffé au rouge, on élevait légèrement la température du bichlorure de titane. Le sesquichlorure produit venait se condenser dans la portion du tube placée en dehors du fourneau. On empêchait l'obstruction du tube en le débouchant de temps en temps au moyen d'une baguette en verre. Pour débarrasser ce produit du bichlorure qui se condensait avec lui, on chauffait légèrement la portion du tube où il s'était condensé, puis on laissait refroidir lentement dans un courant d'hydrogène. Le produit formé était ensuite rapidement enfermé dans des flacons bouchés à l'émeri ou dans des ballons scellés à la lampe.

Le sesquichlorure de titane se présente sous la forme de larges écailles violet foncé d'un assez grand éclat. C'est un produit très altérable. Chauffé dans une capsule de platine, il produit des fumées épaisses de bichlorure, et il reste de l'acide titanique. Cette même décomposition paraît s'opérer à la température ordinaire. Ainsi, le sesquichlorure, conservé pendant quelque temps dans des flacons d'une certaine dimension, blanchit à sa surface et répand des fumées à l'air humide, ce qui n'a pas lieu pour le produit récemment préparé.

D'après Ebelmen, le sesquichlorure de titane est volatil. D'après Friedel et Guérin, il ne se volatilise pas, mais se décompose. Il ne donne pas de fumées à l'air quand il est pur; il attire rapidement l'humidité de l'air et se résout en une liqueur. L'eau le dissout avec dégagement de chaleur. La dissolution est rouge violacé; cette coloration disparaît à la longue, à l'air, et il y a précipitation d'acide titanique. L'évaporation de cette liqueur donne un dégagement d'acide chlorhydrique et il se forme un oxychlorure bleu.

La dissolution de ce corps dans l'eau est probablement un chlorhydrate de sesquioxyde de titane. — Les alcalis et l'ammoniaque en précipitent un corps brun foncé, qui devient successivement noir, bleu, puis tout à fait blanc; en même temps, il se dégage de l'hydrogène. — Les carbonates alcalins produisent le même précipité, et il se dégage de l'acide carbonique, puis de l'hydrogène. L'acide sulfhydrique n'agit pas sur cette dissolution, mais le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité brun qui paraît identique à celui donné par les alcalis, précipité qui se change en acide titanique avec dégagement d'hydrogène.

La dissolution du sesquichlorure de titane dans l'eau est un réducteur énergique. Elle décompose l'acide sulfureux à l'ébullition avec précipitation de soufre. Elle réduit les sels d'or, d'argent, de mercure, en donnant des précipités métalliques. Les sels de cuivre sont réduits avec formation de sous-chlorure de cuivre. Les sels de sesquioxyde de fer sont ramenés à l'état de sels de protoxyde.

Une certaine quantité de ce chlorure permet la transformation d'un poids

considérable de sesquichlorure violet de chrome à l'état soluble, comme le font les protochlorures de chrome, de fer, d'étain.

Analyse.	Calculé.	Ebelmen. Trouvé.			Moyenne.
Ti...........	31,95	32,3	31,7	31,6	31,9
Fl...........	68,05	67,9	67,2	»	67,6

Les faibles différences entre les quantités trouvées et les quantités calculées s'expliquent par la grande altérabilité de ce composé.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 889) ont réussi à reproduire le sesquichlorure de titane, en chauffant entre 180 et 200 degrés le bichlorure de titane, dans des tubes scellés avec de l'argent réduit. Lorsqu'on emploie une proportion convenable d'argent, le contenu des tubes est entièrement sec, après la réaction, et d'un violet brunâtre; il est formé de chlorure d'argent et de sesquichlorure de titane. De ce mélange, on ne peut extraire le sesquichlorure de titane que par l'eau. Le corps est, en effet, insoluble dans la plupart des dissolvants : sulfure de carbone, benzine, chloroforme, tétrachlorure de carbone, et même le bichlorure de titane. On ne peut pas davantage l'extraire par distillation. A une température qui n'est pas très élevée au-dessus de celle à laquelle se produit ce corps, il réagit sur le chlorure d'argent, se transforme en bichlorure en laissant l'argent métallique. Ce fait a, du reste, été observé par l'action directe du sesquichlorure de titane sur le chlorure d'argent. — Le sesquichlorure de titane n'est pas volatil, d'après Friedel et Guérin. Il se décompose par la chaleur en bichlorure et en protochlorure. — Dans un courant d'hydrogène la même réaction a lieu.

Ce corps se combine au brome et donne avec lui, en particulier, le composé Ti^2Cl^3Br, bouillant à 154 degrés.

SESQUICHLORURE DE TITANE HYDRATÉ.

$Ti^2Cl^3,8HO$.

Glatzel (*Deuts. Chem. Gen.*, t. IX, p. 182; *Bull. Société de chimie*, t. XXVIII, p. 251) a obtenu ce corps en dissolvant du titane métallique dans l'acide chlorhydrique. Il se produit, dans cette opération, une dissolution violette qui devient de plus en plus foncée quand on l'évapore de façon à la faire cristalliser; vers la fin, elle devient même rouge-cerise, puis il y a formation d'un sel vert. Pendant l'opération, il faut avoir soin de filtrer de temps en temps la liqueur pour la débarrasser de l'acide titanique qui se produit. Le sel vert lui-même en contient. Il n'est, en effet, pas entièrement soluble dans l'eau; sa dissolution, de couleur violette, est toujours un peu opaline par suite de la présence d'acide titanique. Cette dissolution se décolore peu à peu à l'air et il se forme de l'acide titanique. Woehler avait pensé que cette liqueur contient le titane à l'état de sel de protoxyde.

BICHLORURE DE TITANE. $TiCl^2$.

Le bichlorure de titane a été obtenu, la première fois, par Georges (*Ann. Phil.*, t. XXV, p. 18; *Ann. de Pogg.*, t. III, p. 171), en faisant passer, à chaud, un courant de chlore sur de l'azotocyanure de titane qui, à cette époque, était considéré comme étant du titane métallique. Il se produit dans cette réaction, outre du chlorure de titane liquide, du chlorure de cyanogène cristallisé. C'est Woehler, le premier, qui s'aperçut de la formation de ces cristaux; grâce à cette judicieuse observation, un point délicat de l'histoire du titane, à savoir la facile combinaison de ce corps avec l'azote et même le cyanogène, a pu être nettement élucidé.

La préparation facile du bichlorure de titane a été donnée par Dumas (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIII, p. 386; *Ann. de Pogg.*, t. VII, p. 532). L'illustre chimiste français a fait voir que l'acide titanique doit être rangé parmi les oxydes analogues à la silice, alumine, acide borique, etc., dont la réduction est impossible en présence du charbon, et qui, cependant, donnent un chlorure quand on les traite par le chlore en présence du charbon. C'est la méthode de Dumas qui est presque toujours employée pour obtenir le bichlorure de titane.

Pour avoir le bichlorure de titane pur, il est bon d'employer de l'acide titanique purifié par l'une des méthodes que nous avons indiquées. Cependant on peut, sans trop d'inconvénients, se servir du rutile. En effet, le bichlorure de titane peut, par une série de distillations, être séparé du chlorure de fer qu'il contient. Pour séparer le chlorure de titane de l'excès de chlore qu'il contient, on le fait digérer avec du mercure (Dumas), ou du cuivre (Woehler) et on le fait distiller sur ces métaux. On peut même, comme l'a fait H. Rose, distiller ce produit sur du potassium.

Demoly (*Comptes rendus* de Laurent et Gerhardt, 1849, p. 325; *J. B.*, 1849, p. 269), pour avoir du bichlorure de titane pur, emploie le procédé suivant, qui est peut-être un peu long, mais qui donne un produit pur. Il fait passer un courant de chlore sur un mélange de rutile et de charbon. Le produit qui distille est volatilisé dans une série de récipients dans lesquels il se débarrasse du perchlorure de fer, du chlore en excès, et du chlorure de silicium qui se produit en même temps que lui. On finit par le distiller sur du mercure et sur du potassium. Dans ces conditions, le bichlorure de titane est presque pur. Cependant, Demoly y fait arriver un courant d'ammoniaque, et la combinaison ainsi produite est décomposée à la température du rouge par de l'ammoniac gazeux. L'azoture de titane ainsi produit est ensuite décomposé dans un courant de chlore.

Isidore Pierre, pour préparer le bichlorure de titane qui lui a servi à ses recherches, s'est servi d'acide titanique précipité. Il a mélangé ce corps avec du noir de fumée et de l'huile; la masse pâteuse obtenue a été partagée en boulettes de la grosseur d'une noix, qu'on a roulées dans du charbon et calcinées dans un creuset. Ces boulettes ont ensuite été introduites dans une cornue et

chauffées doucement, de façon à avoir un corps exempt d'eau, puis plus fortement, de façon à avoir du bichlorure de titane.

Thorpe a opéré d'une façon semblable. Le liquide produit a été chauffé pendant quelque temps pour le débarrasser de l'excès de chlore, puis distillé dans un courant d'hydrogène.

Le bichlorure de titane est un liquide incolore, de densité égale à 1,7609, d'après Isidore Pierre. Il bout, d'après Dumas, à 135 degrés, à la pression de 763 millimètres; d'après Isidore Pierre, à 136 degrés, sous la pression de $762^{mm},3$; à 136°35′, sous la pression de $753^{mm},38$, d'après Thorpe. Sa densité de vapeur est de 6,836, d'après Dumas. Exposé à l'air, il répand d'épaisses fumées blanches à la température ordinaire. Cependant Isidore Pierre dit qu'à des températures inférieures à zéro, il ne fume plus. Quand le chlorure est pur, il ne se solidifie pas à — 25 degrés. Cependant, quand il a éprouvé l'action de l'air humide, il se solidifie à une basse température par suite de la présence d'un composé plus ou moins bien défini. Le potassium ne l'attaque pas aux températures basses, même pas à son point d'ébullition. Mais, quand on fait passer un courant de ce chlorure sur du potassium chauffé, il se produit une réaction violente. Il y a production de chaleur et de lumière et le tube fond à l'endroit où a lieu la réduction. L'hydrogène transforme ce corps en sesquichlorure ; l'hydrogène sulfuré l'attaque au voisinage du point d'ébullition ; à une température plus élevée, la réaction est complète ; il se produit de l'acide chlorhydrique et du sulfure de titane. L'acide iodhydrique l'attaque, ainsi que l'acide bromhydrique, d'après les réactions générales bien connues de ces acides sur les chlorures ; il y a formation d'iodure ou de bromure de titane. Un courant de bromure de titane, en passant sur un oxyde de fer ou sur du carbonate de fer, produit de l'acide titanique cristallisé et du chlorure de fer. Le chlorure de titane se combine à une foule de substances. Nous donnerons plus loin les plus importantes de ces combinaisons.

L'étude du bichlorure de titane est très importante. C'est en effet de l'analyse de ce composé que la plupart des savants qui se sont occupés de cette importante question, ont cherché à tirer l'équivalent du titane.

Nous ne donnons ici que les analyses faites par Thorpe, celles d'Isidore Pierre ayant été données à propos de la recherche de l'équivalent.

Thorpe (*Journal of the chemic. Society*, février et mars 1885) a cherché à déterminer l'équivalent du titane en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent par le procédé de Gay-Lussac, perfectionné par Stas ; il pesait aussi directement le chlorure d'argent formé et l'acide titanique produit par la décomposition par l'eau du bichlorure de titane. Thorpe prétend que les différences entre ses analyses et celles de ses prédécesseurs sont dues surtout à ce fait, qu'en éliminant l'acide titanique dans le produit de la décomposition du bichlorure de titane par l'eau, on entraîne du chlore avec l'acide titanique, par suite de la formation d'oxychlorure de titane en présence seulement d'une petite quantité d'ammoniaque. Il a reconnu que la dissolution du bichlorure de titane dans l'eau devient limpide par suite d'un repos suffisant (deux ou trois jours), et que l'addition à cette liqueur d'azotate d'argent ne produit pas d'entraînement d'acide titanique avec le chlorure d'argent formé.

Voici les résultats de ces analyses :

1°

Poids de $TiCl^2$ employé (corrigé).	Poids d'argent employé.	Équivalent du titane rapporté à l'hydrogène.
—	—	—
2,43275	5,53797	48,06
5,42332	12,32260	48,07
3,59601	8,17461	47,98
3,31222	7,52722	48,04
4,20093	9,54629	48,04
5,68888	12,92686	48,06
5,64346	12,85490	47,94
4,08247	9,28305	47,93

2°

Poids de $TiCl^2$ employé (corrigé).	Poids de chlorure d'argent (corrigé).	Équivalent du titane rapporté à l'hydrogène.
—	—	—
3,31222	10,00236	47,99
4,20093	12,68762	57,97
5,68888	17,17842	48,00
5,65346	17,06703	48,05
4,08247	12,32442	48,05

3°

Poids de $TiCl^2$ employé (corrigé).	Poids de TiO^2 obtenu (corrigé).	Équivalent du titane rapporté à l'hydrogène.
—	—	—
6,23398	2,62825	47,93
8,96938	3,78355	48,00
10,19853	4,30128	47,99
6,56894	2,77011	47,96
8,99981	3,79575	47,98
8,32885	3,51158	47,04

OXYCHLORURE DE TITANE, TiO^2Cl.

Ebelmen, dans la préparation du sesquichlorure de titane, avait obtenu des lamelles mordorées qu'il avait prises pour du protochlorure. Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 509) ont trouvé que ce corps est un oxychlorure. Ce corps se produit en petite quantité quand, dans la préparation du sesquichlorure, on n'évite pas complètement l'accès de l'air et de l'humidité. Il est mélangé à du protochlorure qu'on peut enlever par l'eau. Il s'en forme davantage quand on met moins de soin à éviter l'introduction de l'humidité dans les appareils. Enfin les tubes de porcelaine ou de verre, dans lesquels on opère, en sont entièrement recouverts, lorsqu'on fait passer, pendant plusieurs heures, sur une nacelle remplie d'acide titanique chauffé au rouge, un courant d'hydrogène mêlé à des vapeurs de chlorure de titane. L'oxychlorure forme alors comme un enduit velouté, d'un jaune brun mordoré formé de lamelles.

Ces lamelles laissent passer une lumière d'un rouge un peu brunâtre. Elles

sont rectangulaires ; au microscope polorisant, elles s'éclairent entre le polariseur et l'analyseur croisés, sauf lorsque la plus grande dimension coïncide avec le plan de polarisation de l'analyseur ou du polariseur ; elles appartiennent donc probablement au système orthorhombique. Les cristaux de ce corps ne sont pas attaqués immédiatement par l'eau ou même par l'acide azotique étendu ; néanmoins, conservés à l'air, ils blanchissent à la longue et se transforment en acide titanique. L'ammoniaque les attaque en les faisant d'abord noircir, puis devenir blancs. La forme des cristaux reste la même, et il se dégage de l'hydrogène.

L'oxychlorure TiO^2Cl, chauffé à l'air, se décompose et donne des fumées de bichlorure de titane et un résidu d'acide titanique.

Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 563) ont trouvé qu'en chauffant du chlorure de titane dans une atmosphère d'oxygène, il se produit un certain nombre d'oxychlorures, parmi lesquels l'un est solide et a pour formule $Ti^4O^6Cl^2$. C'est là un cas particulier d'une réaction tout à fait générale que ces savants ont trouvée pour préparer les oxychlorures.

COMBINAISON DU BICHLORURE DE TITANE AVEC LE PERCHLORURE DE PHOSPHORE : $2\,TiCl^2,PhCl^5$.

J. Tütschew (*Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CXLI, p. 111 ; *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 320), en étudiant l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide titanique anhydre, a obtenu le composé :

$$Ti^2PhCl^9 = 2\,TiCl^2,PhCl^5,$$

analogue au chlorure double d'étain et de phosphore observé par Casselmann :

$$2\,SnCl^2,PhCl^5.$$

En mélangeant dans une cornue de l'acide titanique anhydre et du pentachlorure de phosphore, dans le rapport de 1 à 1 ou 2 comme équivalents, il n'y a pas de réaction à la température ordinaire ; mais, si l'on vient à chauffer, il se produit de l'oxychlorure de phosphore et une substance jaune se sublime sur les parois froides de la cornue ; il reste toujours une certaine quantité d'acide titanique non décomposé. En augmentant la proportion de perchlorure de phosphore on peut attaquer complètement l'acide titanique.

Par une élévation de température, on peut sublimer tout l'oxychlorure de phosphore, et le sublimé jaune reste à l'état de pureté. C'est une masse d'un jaune citron, d'apparence cristalline. L'eau décompose ce corps. L'oxychlorure de phosphore le dissout, et l'eau précipite de cette dissolution de l'acide titanique.

Quand on abandonne ce corps sous une cloche en présence de l'eau, l'acide chlorhydrique et l'oxychlorure qui se produisent dans la réaction se volatilisent et sont absorbés par l'eau, et il reste un hydrate de composition :

$$TiO^2,2\,HO,$$

qui, séché à 110 ou 120 degrés, laisse le composé :

$$TiO^2,HO.$$

Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXXXII, p. 452; *Jahr. Ber.*, 1867, p. 206) a obtenu la même combinaison en faisant passer du chlore dans un mélange de trichlorure de phosphore et de bichlorure de titane. Le chlore est absorbé avec dégagement de chaleur. L'excès de bichlorure de titane est chassé en chauffant la cornue dans laquelle se fait l'expérience tout en faisant passer un courant de chlore.

Weber a même obtenu ce corps en faisant chauffer simplement un mélange de bichlorure de titane et de perchlorure de phosphore ou en faisant passer le mélange des vapeurs des deux chlorures dans un tube de verre que l'on chauffe. Dans ce dernier mode d'opérer il est rare qu'on obtienne un produit bien pur.

Analyse.	Calculé.	Tutschew (moyenne).	Weber (moyenne).
—	—	—	—
Ti.............	12,48	12,08	»
Ph.............	7,74	7,80	7,32
Cl.............	79,78	79,75	80,01

Wehrlin et Giraud (*Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 288) ont obtenu le chlorure double de titane et de phosphore en chauffant à 150 degrés, en tubes scellés, un mélange de chlorure de titane et de perchlorure de phosphore.

COMBINAISON DE BICHLORURE DE TITANE ET D'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE : $2TiCl^2,PhO^2Cl^3$.

Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXXXII, p. 453; *Jahr. Ber.*, 1867, p. 206) a produit ce composé en faisant tomber goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans du bichlorure de titane de façon que ce dernier corps soit en excès. Il y a combinaison des deux corps et production d'une masse cristallisée. L'excès de bichlorure de titane est chassé par distillation à feu doux, puis la matière solide est fondue. Par refroidissement lent les cristaux se reforment de nouveau et on les détache, par décantation, du liquide qui les imprègne. La matière ainsi obtenue est à peu près pure, elle est formée de cristaux incolores, facilement fusibles. Ces cristaux exposés à l'air attirent rapidement l'humidité et se décomposent.

Analyse.	Calculé.	Weber. Trouvé (moyenne).
—	—	—
Ti...............	14,47	»
Ph...............	8,97	8,44
Cl...............	71,93	71,13
O...............	4,63	»

Wehrlin et Giraud (*Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 288) ont obtenu cette combinaison par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide titanique. Le

composé produit fond à 110 degrés, bout à 140 degrés et cristallise facilement, soit par fusion et refroidissement lent, soit par dissolution dans l'oxychlorure de phosphore.

CHLORURE DOUBLE DE TITANE ET DE SOUFRE : $2TiCl^2,SCl^2$.

H. Rose a le premier obtenu ce corps sous la forme de cristaux en mêlant les deux chlorures ensemble et exposant le mélange pendant longtemps à un froid considérable. Il l'a obtenu encore par l'action du chlore sur le sulfure de titane. Il a reconnu que, quand on fait agir du chlore sur le sulfure de titane, il se produit d'abord une liqueur jaune qui se transforme, par l'action prolongée du chlore, en une masse complètement cristalline. Cette combinaison fond assez facilement quand on la chauffe, recristallise par refroidissement et se sublime sans décomposition; abandonnée à l'air, elle répand d'épaisses fumées. Le produit ainsi préparé doit être assez impur, ce que montrent d'ailleurs les analyses rapportées plus loin.

Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXXXII, p. 454; *Jahr. Ber.*, 1867, p. 206) a préparé ce corps en faisant passer un courant de chlore sec dans un mélange de chlorure de titane et de chlorure de soufre. Le produit jaune ainsi obtenu, chauffé doucement dans un courant de chlore, abandonne facilement l'excès soit de chlorure de titane, soit de chlorure de soufre. Il a obtenu une poudre légère, jaune de soufre, qui, à l'air humide, tombe en déliquescence. Il se décompose quand on le chauffe, mais il se régénère en grande partie quand on le chauffe dans un tube scellé à la lampe. L'acide nitrique étendu le dissout avec production d'acide sulfurique, d'acide titanique et d'acide chlorhydrique.

		Trouvé.		
Analyse.	Calculé.	H. Rose.		Weber.
Ti............	19,92	de 15,58	à 20,87	18,19
S.............	5,73	3,70	9,08	5,79
Cl............	76,35	75,34	77,31	75,98

COMBINAISON DE CHLORURE DE TITANE ET D'OXYCHLORURE DE SÉLÉNIUM : $TiCl^2, 2\,SeOCl$.

Quand on fait tomber, comme l'a fait Weber (*Berl. Akad. Ber.*, 1865, p. 154; *Jahr. Ber.*, 1865, p. 144), goutte à goutte de l'oxychlorure de sélénium dans du bichlorure de titane, il y a combinaison des deux corps avec dégagement de chaleur. Il se produit un corps solide jaunâtre. Pour purifier la matière ainsi obtenue, on la met sur des briques sèches au-dessous d'une cloche contenant de l'acide sulfurique et de la chaux vive. La poudre jaune qui reste se décompose, en majeure partie, quand on la chauffe, avec formation d'acide titanique. Ce corps ne répand pas de fumées à l'air, mais il s'y décompose rapidement par suite de l'absorption de vapeur d'eau. L'eau ne dissout pas in-

tégralement ce corps ; elle laisse un résidu blanc insoluble. L'ammoniaque le détruit avec production de chlorhydrate, de sélénite d'ammoniaque et précipitation d'acide titanique.

Analyse.	Calculé.	Weber. Trouvé.
—	—	—
Ti...............	9,53	9,21
Se...............	30,26	30,26
O...............	6,09	»
Cl...............	54,12	52,53

CHLORURE DOUBLE DE TITANE ET DE CYANOGÈNE : $2\,TiCl^2,CyCl$.

Ce composé a été obtenu et étudié par Woehler (*Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXIX, p. 182). Ce savant l'avait obtenu en attaquant par le chlore la matière jaune désignée avant lui sous le nom de titane et qui est un azotocyanure de titane.

Cette substance se forme immédiatement et avec dégagement de chaleur, quand on fait arriver du chlorure de cyanogène gazeux dans du bichlorure de titane. Dans très peu de temps ce dernier est transformé en une masse volumineuse jaune et cristalline, que l'on arrive à saturer complètement avec du chlorure de cyanogène, en l'agitant et le faisant chauffer légèrement.

Le cyanochlorure de titane est jaune-citron et très volatil. Il se volatilise déjà à une température inférieure à 100 degrés et se sublime en petits cristaux limpides et jaunes. Leur forme cristalline paraît être celle d'un octaèdre rhomboïdal. Exposé à l'air humide, ce composé blanchit et répand des vapeurs épaisses. L'eau le dissout rapidement avec un fort dégagement de chaleur et il se dégage du chlorure de cyanogène gazeux. Il est soluble aussi dans le chlorure de titane chaud, qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

Ce composé absorbe vivement le gaz ammoniac en dégageant beaucoup de chaleur, et forme ensuite une combinaison d'une couleur orangé foncé qui blanchit à l'air humide et qui se dissout dans l'eau en abandonnant une certaine quantité d'acide titanique.

Analyse d'après Woehler :

$TiCl^2$................	75,89
CyCl................	»

CYANHYDRATE DE CHLORURE DE CYANOGÈNE : $TiCl^2,CyH$.

En versant de l'acide cyanhydrique anhydre dans du bichlorure de titane, Woehler (*Ann. Phys. et Ch.*, 3e série, t. XXIX, p. 184) a vu se produire un bouillonnement, et les deux liquides se sont unis pour donner une masse pulvérulente jaune. Quand on opère de cette façon, il faut avoir soin de refroidir

dans de la glace; mais il vaut mieux saturer le chlorure de titane par de l'acide cyanhydrique gazeux.

Quand la saturation est complète, on sépare l'acide cyanhydrique en excès par la distillation à une température modérée et on fait sublimer la matière en exposant la cornue à une chaleur convenable.

Cette combinaison est très volatile et elle se sublime à une température inférieure à 100 degrés. Sa vapeur se condense en cristaux jaune-citron, limpides, analogues au chlorocyanure de titane. Leur forme est également celle d'un octaèdre rhomboïdal. Quoique cette matière se volatilise sans fondre, pour ainsi dire, ses cristaux ne se réunissent pas moins en une masse cohérente quand la sublimation est rapide, et cette masse se détache ensuite d'elle-même par le refroidissement.

Cette combinaison fume légèrement à l'air, blanchit en abandonnant de l'acide cyanhydrique et se transforme en une masse visqueuse limpide. La vapeur de ce corps dirigée dans un tube chauffé au rouge produit de l'azoture de titane.

L'eau dissout ce corps avec production de chaleur; il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Analyse.	Calculé.	Woehler. Trouvé.
CyH.............	22,14	»
TiCl.............	77,86	78,67

COMBINAISONS DE BICHLORURE DE TITANE ET D'ACIDE CHLORO-AZOTEUX OU NITROSILE :

1° $TiCl^2,AzO^2Cl$.

Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXVIII, p. 476; *Jahr. Ber.*, 1863, p. 164) a constaté que le chlorure de titane absorbe, comme le fait le chlorure d'étain, les vapeurs d'acide azotique. Il se produit une masse cristalline facilement volatile, de couleur jaune-citron foncé, présentant des irisations très belles. Ce corps, traité par l'eau, est décomposé et il se dégage du bioxyde d'azote.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
AzO^2............	18,58	»	»
Cl..............	65,94	67,48	66,1
Ti..............	15,48	15,4	15,4

2° $3TiCl^2,2AzO^2Cl$.

Hampe (*Ann. Pharm.*, t. CXXVI; *Jahr. Ber.*, 1863, p. 166) a trouvé que le bichlorure d'étain absorbe très facilement les vapeurs d'acide hypoazotique et qu'il se forme par la réaction des deux corps des cristaux qui se subliment aisément. Ces cristaux appartiennent au système cubique et présentent les

faces du cube et de l'octaèdre. Ils ne fument pas à l'air, mais se décomposent rapidement à l'air humide. Le corps qu'a obtenu Hampe est-il identique à celui qu'a décrit Weber ? L'auteur lui a trouvé une formule différente d'après les nombres suivants obtenus dans son analyse.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
AzO^2	14	»
Cl	68,2	67,76
Ti	17,8	18,21

COMBINAISON DU BICHLORURE DE TITANE ET DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. — CHLORURE DOUBLE DE TITANE ET DE PHOSPHONIUM, $3TiCl^2,PhH^4Cl$.

H. Rose a trouvé qu'en faisant agir l'hydrogène phosphoré sur le bichlorure de titane, il y a combinaison des deux corps. Quand on fait arriver un courant de phosphure d'hydrogène spontanément ou non spontanément inflammable dans du bichlorure de titane, en l'absence de l'air, il se produit d'abord un corps jaune d'aspect gélatineux, puis, par saturation, une matière solide, brune, répandant à l'air d'épaisses fumées. Cette substance, chauffée à l'abri de l'air, laisse dégager de l'acide chlorhydrique mélangé d'un peu d'hydrogène phosphoré, pendant qu'il se produit une substance jaune volatile, qui n'est autre chose que du chlorure double de titane et de phosphonium et qui se condense sur les parties froides de l'appareil dans lequel on opère, en même temps qu'une faible quantité de phosphore. Il reste, non volatilisée, une certaine quantité d'une substance rouge de cuivre que H. Rose regarde comme du titane.

La substance brune abandonne avec effervescence l'hydrogène phosphoré qu'il contient quand on la met au contact de l'eau, ou de dissolutions d'acide chlorhydrique, d'alcalis ou de carbonates alcalins. La dissolution d'acide chlorhydrique dans l'eau retient l'acide titanique dissout, tandis que les alcalis précipitent cet acide. Ce qu'il y a de curieux, c'est qu'il se produit dans ces décompositions de l'hydrogène non spontanément inflammable, sauf dans le cas où l'on opère avec de l'ammoniaque, et cela que l'on ait employé pour préparer ce corps de l'hydrogène spontanément ou non spontanément inflammable. La décomposition de ce corps par la dissolution d'ammoniaque donne toujours, quel que soit le gaz que l'on ait combiné avec le chorure de titane, un produit spontanément inflammable. Le gaz ammoniac chasse déjà à froid le phosphure d'hydrogène de cette combinaison et la transforme en combinaison ammoniacale correspondante.

Ce corps, entraîné par l'hydrogène phosphoré dans un tube de verre chauffé au rouge donne naissance à une mince couche de titane phosphoré, corps brillant, d'aspect métallique. Ce phosphure, chauffé avec du nitre ou du chlorate de potasse en fusion, brûle avec une flamme éblouissante.

Le corps jaune-citron qui se sublime pendant la distillation du composé brun que nous venons de décrire présente à peu près les mêmes réactions que

ce dernier corps. Il a été analysé par H. Rose, qui lui a trouvé la composition :

$$3\,TiCl^2, PhH^4Cl.$$

Analyse.	Calculé.	H. Rose. Trouvé.
—	—	—
PhH^4	9,76	»
Ti	20,92	20,47
Cl	69,32	68,38

COMBINAISON DU BICHLORURE DE TITANE AVEC LE GAZ AMMONIAC.

H. Rose a montré que le bichlorure de titane absorbe avec une grande facilité le gaz ammoniac bien sec ; cette absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Cependant, pour arriver à saturer le bichlorure de titane de gaz ammoniac, il faut broyer de temps en temps le produit solide formé et le soumettre à l'action du gaz ammoniac jusqu'à ce qu'une portion de la matière sente fortement l'ammoniaque et ne fume plus à l'air. H. Rose, par l'action prolongée de gaz ammoniac sur le bichlorure de titane, a obtenu un corps solide, brun rougeâtre. Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord un peu de gaz ammoniac, puis abandonne du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique ; il se sublime, pendant que l'on chauffe ce corps brun, du chlorure double de titane et d'ammonium, et il reste un résidu d'azoture de titane. Le sodium et le potassium attaquent ce corps avec dégagement de lumière. Il est très hygroscopique ; il blanchit sous l'influence de l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Mis en présence de l'eau, il ne se dissout pas complètement. Dans la liqueur ainsi obtenue, on ne peut plus précipiter tout le titane à l'état d'acide titanique par l'ammoniaque ; la moitié seulement de l'ammoniaque contenue dans la dissolution est précipitée par le chlorure de platine.

H. Rose a attribué à ce composé la formule :

$$4\,AzH^3, TiCl^2.$$

Analyse.	Calculé.	H. Rose. Trouvé.
—	—	—
AzH^3	26,16	25,08
Ti	19,23	19,22
Cl	54,61	55,70

Persoz (*Ann. de phys. et de chim.*, t. XLVI, p. 315) a repris les expériences de H. Rose. En opérant d'une façon à peu près semblable, il a obtenu une poudre légèrement colorée en jaune. Il attribue au composé qu'il a obtenu la formule :

$$3\,AzH^3, TiCl^2.$$

Analyse par Persoz :

AzH^3	34,14
$TiCl^2$	65,86

CHLORURE DOUBLE DE TITANE ET D'AMMONIUM.

1° $2\,TiCl^2, 3\,AzH^4Cl$.

H. Rose a reconnu que le corps qui se sublime dans la décomposition par la chaleur du composé précédent a la composition indiquée par la formule :

Analyse.	Calculé.	H. Rose. Trouvé.
AzH^4	15,32	»
Ti...............	14,18	13,68
Cl...............	70,50	69,68

2° $2\,TiCl^2, 6\,AzH^4Cl$.

Le chlorure double précédent, distillé à nouveau, se décompose et il se produit une combinaison contenant un nombre double d'équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque :

Analyse.	Calculé.	H. Rose. Trouvé.
AzH^4	21,06	»
Ti...............	9,74	9,32
Cl...............	69,20	68,34

COMBINAISON DU BICHLORURE DE TITANE AVEC L'ÉTHER.

Friedel et Crafts (*Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 98), en faisant réagir le bichlorure de titane sur l'éther, ont constaté que les deux corps s'unissent en formant un corps cristallisé qui, soumis à la distillation sèche, donne de l'éther, du chlorure d'éthyle, et un produit cristallisé qui fond à 200 degrés et dont la composition est :

$$Ti^2Cl^3, C^4H^5O^2 \text{ ou } TiCl^3, C^2H^5O.$$

Ce même composé se produit quand on chauffe en vase clos du chlorure de titane avec l'éther. Si l'on chauffe à 150 degrés pendant dix ou quinze heures, il se produit en outre une poudre blanche, soluble dans l'eau et contenant du chlore et de l'éthyle à peu près dans la proportion de :

$$4\,TiO^2 + Ti^2O^2Cl^2C^4H^5O^2 \text{ ou } 4\,TiO^2 + TiOCl^2C^2H^5O.$$

La solution se prend en gelée à 100 degrés.

Ces combinaisons ont également été étudiées par Kuhlmann, Demoly, Cahours, Bedson.

COMBINAISON DU BICHLORURE DU TITANE AVEC LES ÉTHERS.

Demarçay (*Bull. Soc. de chim.*, t. XX, p. 127) a étudié les combinaisons des chlorures de titane avec les éthers oxygénés et avec les sulfures et sulfhydrates alcooliques, et il a trouvé les résultats suivants :

1° COMBINAISONS DE Ti^2Cl^4 AVEC L'ÉTHER ACÉTIQUE.

L'éther acétique s'unit au chlorure de titane pour donner les trois composés suivants :

$$(Ti^2Cl^4)^2C^8H^8O^4,$$
$$Ti^2Cl^4,C^8H^8O^4,$$
$$Ti^2Cl^4(C^8H^8O^4)^2$$

Le premier se forme quand on ajoute goutte à goutte, à du chlorure de titane, de l'éther acétique parfaitement pur, en proportion calculée. Il faut opérer lentement et sur de faibles quantités quand on veut avoir un produit pur. Dans tous les cas, la masse purifiée par des fusions fractionnées au bain-marie est formée de petits cristaux jaunes, groupés en sphères.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C.	9,54	»	»	10,14
H	1,70	»	»	1,69
Cl.	»	59,51	»	60,16
Ti	»	»	21,60	21,18

L'eau, l'alcool, l'air humide, l'éther, le décomposent, en régénérant l'éther oxygéné. Une fusion à feu nu l'altère. Distillé, il laisse une masse charbonneuse, tandis qu'il passe à la distillation un liquide qui baigne des cristaux de composition mal définie.

Pour obtenir le deuxième composé, on dissout le premier, soigneusement purifié, dans un poids calculé d'éther acétique. Il faut prendre les mêmes précautions que pour le corps précédent, ce qui du reste doit se faire pour toutes les combinaisons analogues.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C.	»	»	17,07	17,14
H.	»	»	3,18	2,87
Cl.	»	50,48	»	50,71
Ti	17,43	»	»	17,85

Ce corps a les mêmes propriétés que le précédent. Il offre l'aspect d'une masse cristalline se recouvrant d'efflorescences pendant la cristallisation.

La troisième combinaison s'obtient à l'aide de procédés semblables à ceux

qui fournissent le composé précédent. Il est fort altérable et se dissout dans un faible excès d'éther acétique, d'où il se dépose en longues et belles aiguilles.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C	25,74	»	»	26,98
H	4,44	»	»	4,34
Cl	»	»	37,98	38,58
Ti	»	13,64	»	13,56

2° COMBINAISONS DE $TiCl^2$ AVEC L'ÉTHER BENZOÏQUE.

L'éther benzoïque donne des résultats semblables aux précédents. Pourtant la combinaison des éléments est plus facile ; les produits sont plus stables et mieux cristallisés. La fusion les altère. Dans ce cas, décomposées par l'eau, elles donnent de l'acide benzoïque et de l'éther benzoïque.

Voici les analyses de ces composés :

1° $(TiCl^2)^4,C^{18}H^{10}O^4$.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C	»	»	20,06	20,22
H	»	»	2,12	1,87
Cl	»	52,10	»	52,18
Ti	18,83	»	»	18,72

2° $Ti^2Cl^4,C^{18}H^{10}O^4$.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C	»	»	31,34	31,57
H	»	»	3,13	2,92
Ti	14,23	»	»	14,61
Cl	»	41,20	»	41,52

3° $Ti^2Cl^4,2C^{18}H^{10}O^4$.

Analyse.	Trouvé.			Calculé.
C	»	»	43,22	43,90
H	»	»	4,28	4,06
Cl	»	28,19	»	28,86
Ti	10,40	»	»	10,14

La première de ces combinaisons, soumise à un très grand nombre de distillations, fournit un corps cristallisé, dont la composition paraît être la suivante :

$$Ti^2Cl^4,C^{18}H^{10}O^4,2\,C^{14}H^5O^2Cl.$$

La deuxième de ces combinaisons s'unit à l'éther acétique pour donner la combinaison :

$$Ti^2Cl^4,C^{18}H^{10}O^4,C^8H^8O^4.$$

Les butyrate, valérate, caproate, angélate d'éthyle, valérate et acétate d'amyle, benzoate de méthyle, donnent des résultats semblables.

Les formules des composés qu'ils forment avec le chlorure de titane, ont été contrôlées par les dosages du chlore et du titane.

Les éthers formés par les acides bibasiques fournissent des combinaisons entièrement analogues. Elles sont beaucoup moins stables. Leur fusion est plus difficile. Pour les composés de l'éther oxalique, elle est presque impossible. Avec cet éther, l'auteur a obtenu les deux composés:

$$(Ti^2Cl^4)^2C^4H^2O^8,C^8H^8,$$
$$Ti^2Cl^4,C^4H^2O^8,C^8H^8.$$

Avec l'aide succinique, il se produit les combinaisons:

$$(Ti^2Cl^4)^2C^8H^4O^8C^8H^{10},$$
$$Ti^2Cl^4C^8H^4O^8C^8H^{10}.$$

Demarçay a également trouvé que la combinaison découverte par Friedel et Crafts, $Ti^2O^2C^4H^4Cl^3$, peut se combiner aux éthers pour former des combinaisons nouvelles. Ainsi avec l'éther acétique il se produit le composé:

$$Ti^2Cl^3O^2,C^4H^5(C^4H^3O^4C^4H^5).$$

Les sulfures et sulfhydrates des radicaux alcooliques se combinent aux chlorures de titane pour donner les composés suivants:

$$Ti^2Cl^4,C^4H^6S^2,$$
$$Ti^2Cl^4,C^8H^{10}S^2,$$
$$Ti^2Cl^4,(C^4H^6S^2)^2,$$
$$Ti^2Cl^4(C^8H^{10}S^2)^2,$$

dont les analyses concordent avec la formule indiquée.

CHLORHYDRATE DE MONOCHLORHYDRINE DE TITANE, $Ti^2(O^2C^4H^5)^3Cl,HCl$.

Ce corps a été obtenu par Demarçay (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 51). Pour cela, il mélange peu à peu un équivalent de chlorure de titane, avec quatre équivalents d'alcool absolu. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique; on chauffe alors le mélange dans le vide au bain-marie entre 80 et 100 degrés. De l'acide chlorhydrique et de l'alcool se dégagent par la distillation et il se produit une masse blanche, si l'opération a été conduite avec précaution; jaunâtre si le mélange s'est trop échauffé. Ce produit, dissous dans une petite quantité d'alcool bouillant, laisse déposer par refroidissement une masse de cristaux brillants, bien déterminés. Ils fondent à la pression ordinaire entre 105 et 110 degrés,

en formant un liquide visqueux qui, dans le vide, dégage de l'acide chlorhydrique. L'humidité altère rapidement ce corps; l'eau le dissout avec décomposition.

ÉTHER TITANIQUE, $Ti(O^2C^4H^5)^2 = (C^4H^4)^2(TiO^2,H^2O^2)$.

Cet éther a été obtenu par Demarçay (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 52), en faisant agir sur le chlorhydrate de monochlorhydrine en solution alcoolique de l'éthylate de soude dissous dans beaucoup d'alcool. Il se produit un précipité de chlorure de sodium et l'alcool surnageant laisse déposer des cristaux, se présentant en aiguilles renflées en forme de fuseaux.

Ce corps est très altérable, surtout s'il est imprégné d'alcool. Il absorbe immédiatement l'humidité de l'air. Les solutions de ce corps dans l'éther s'altèrent rapidement à l'air, et il se forme de l'acide titanique. L'eau précipite de ces solutions de l'acide titanique gélatineux. Les cristaux mis dans l'eau paraissent d'abord ne pas s'altérer, mais ils s'épaississent graduellement et, au bout de quelque temps, ils ne contiennent plus que de l'acide titanique. Chauffé, ce corps fond et se décompose, en donnant les produits que l'on observe dans la distillation du chlorure de titane en présence d'alcool en excès.

COMBINAISON ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE AVEC LE CHLORURE DOUBLE DE TITANE ET DE CHLORURE OU D'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Wehrlin et Giraud (*Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 288) ont étudié l'action du chlorure double de titane et de perchlorure de phosphure, ainsi que celle du chlorure double de titane et d'oxychlorure de phosphure sur l'alcool méthylique et sur l'alcool éthylique. Ils ont ainsi obtenu des combinaisons qui se produisent d'après les formules suivantes :

1° $2TiCl^2,PhCl^5 + 7C^4H^6O^2 = 4HCl + 4C^4H^5Cl + TiCl,(C^4H^5O)^3,PhO^5,3HO$.
2° $2TiCl^2,PhO^2C^3 + 2C^4H^6O^2 = 3HCl + 3C^4H^5Cl + TiCl,(C^4H^5O)^3,PhO^5,3HO$.
3° $2TiCl^2,PhCl^5 + 7C^2H^4O^2 = 4HCl + 4C^2H^3Cl + TiCl(C^2H^3O)^3,PhO^5,3HO$.
4° $2TiCl^2,PhO^2Cl^3 + 6C^2H^4O^2 = 3HCl + 3C^2H^3Cl + TiCl(C^2H^3O)^3,PhO^5,3HO$.

Pour produire ces réactions, il suffit de jeter, par petites portions, les chlorures doubles ou chlorures et oxychlorures dans un excès d'alcool anhydre et de bien refroidir. La réaction terminée, on chasse par distillation l'excès d'alcool et on dessèche dans le vide le résidu.

Ce résidu est une matière gommeuse, de saveur métallique. Sous l'influence de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en le composé :

$$TiO,(C^4H^5O)^3PhO^5,3HO.$$

Quand on le chauffe, il se dédouble, avec dégagement d'éther et de chlorure de méthyle et il laisse comme résidu du phosphate d'acide titanique.

Demoly a également étudié l'action du bichlorure de titane avec l'alcool ordinaire.

BROMURE DE TITANE, $TiBr^2$ ou $TiBr^4$.

Ce corps a été obtenu la première fois par Francis Baldwin Duppa (*Comptes rendus*, XLII, 353; *Jahr. Berich.*, 1856, 365), en faisant passer un courant de brome sur un mélange intime d'acide titanique et de charbon. La réaction a lieu à la chaleur rouge et fournit un liquide brun, qui se solidifie en une masse cristalline dans le récipient. Distillé sur un excès de mercure, qui s'empare de tout le brome libre, le bromure de titane se présente sous la forme d'un corps jaune d'ambre d'une structure cristalline magnifique; il attire l'humidité avec la plus grande avidité, et se décompose en acide bromhydrique et en acide titanique.

Le poids spécifique de ce corps est de 2,6. Il fond à 39 degrés et bout à 230 degrés.

Thorpe (*Journ. of the Chem. Soc.*, févr. 1885, 126) a préparé ce corps en se servant de la réaction connue qu'exerce l'acide bromhydrique sur les chlorures. Il a fait chauffer pendant plusieurs jours du bichlorure de titane dans un courant d'acide bromhydrique pur et sec en employant un réfrigérant ascendant. Il a trouvé que le produit ainsi obtenu fond aux environs de 40 degrés et bout aux environs de 229 degrés, qu'il se décompose sous l'influence de l'eau, sans dégagement sensible de chaleur, en donnant naissance à une liqueur incolore. Dans le cas de décomposition de ce corps, il ne se produit pas d'acide titanique insoluble comme dans le cas de la décomposition du composé chloré correspondant.

Il a analysé ce corps par divers procédés: 1° par le procédé de Gay-Lussac, modifié par Stas, c'est-à-dire en déterminant le poids d'argent, à l'état d'azotate, nécessaire pour précipiter totalement le brome contenu dans un poids déterminé de bibromure dissous dans l'eau; 2° en pesant le poids de bromure d'argent ainsi produit; 3° en pesant l'acide titanique obtenu dans la décomposition du bibromure par l'eau. Les analyses ont été faites dans le but de déterminer l'équivalent du titane.

1° Poids d'argent nécessaire pour précipiter tout le brome:

Poids de bromure employé.	Poids d'argent.	Équivalent du titane.
2,854735	3,334927	48,04
3,120848	3,66122	48,06
4,731118	5,55097	48,02
6,969075	8,17645	48,03
6,678099	7,83493	48,04

2° Poids de bromure d'argent produit :

Poids du bromure employé.	Poids du bromure d'argent.	Équivalent du titane
—	—	—
3,120848	6,305391	47,45
4,73118	9,663901	47,99
6,969075	14,227716	48,19
6,678099	13,639956	48,02

3° Poids d'acide titanique produit dans ces expériences :

Poids de bromure employé.	Poids d'acide titanique.	Équivalent du titane.
—	—	—
6,969730	1,518722	48,08
7,836783	1,923609	47,97
9,096309	1,979513	47,94

IODURE DE TITANE, TiI^2.

Weber (*Journ. für prakt. Chem.*, t. XC, p. 212; *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 185) a obtenu l'iodure de titane en faisant passer des vapeurs d'iode sur du titane chauffé au rouge. C'est un corps brun volatil et donnant des vapeurs jaune rougeâtre.

Hautefeuille a préparé ce corps à l'état de pureté (*Bull. Soc. de ch.*, t. VII, p. 201) par la réaction de l'acide iodhydrique sur le chlorure de titane. L'acide iodhydrique bien sec, en arrivant dans le bichlorure de titane, légèrement chauffé, donne immédiatement de l'iodure de titane qui s'y dissout en le colorant en brun. La température est progressivement élevée jusqu'au point d'ébullition du chlorure, où elle est maintenue jusqu'à la transformation complète du chlorure en iodure. Cet iodure, mélangé d'un peu d'iode, est volatilisé plusieurs fois dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que sa vapeur n'offre plus la moindre trace violette.

Hautefeuille a encore obtenu cet iodure, mais moins pur, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge très sombre un mélange de chlorure de titane, d'hydrogène et de vapeur d'iode.

L'iodure pur constitue une masse cassante, de couleur mordorée, avec éclat métallique. Il fond à 150 degrés en un liquide jaune brun ; il reste en surfusion jusqu'au-dessous de 100 degrés et cristallise par le refroidissement en cristaux octaédriques volumineux, qui se transforment en quelques jours en houppes soyeuses prismatiques. Il possède une tension de vapeur sensible à la température ordinaire ; il fume fortement à l'air. L'eau le dissout rapidement ; l'élévation de température résultant de son hydratation est moindre que celle du chlorure. La dissolution aqueuse exposée à l'air devient brune et abandonne de l'acide titanique.

L'iodure de titane entre en ébullition un peu au-dessus de 300 degrés et

distille sans décomposition. Sa vapeur surchauffée brûle au contact de l'air avec une flamme très brillante, en donnant de l'iode et de l'acide titanique.

Voici l'analyse de ce corps par Hautefeuille :

	Observé. I.	Observé. II.	Calculé.
Ti	8,0	9,0	8,96
Io	91,0	90,0	91,04
Perte	0,2	0,2	»

Ces analyses ont été faites en dissolvant l'iodure dans l'eau, en précipitant l'acide titanique par de l'ammoniaque en léger excès et l'iode par l'azotate d'argent en liqueur azotique.

La densité de vapeur de ce corps a été trouvée, observée à 440 degrés, égale à 18,054, tandis qu'elle devrait être 19,334. La différence observée peut être attribuée, d'après Hautefeuille, soit à une augmentation dans la dilatation de l'iodure, soit plutôt à une dissociation de cet iodure, dissociation déjà sensible à température peu inférieure au point d'ébullition de ce corps.

CYANURE DE TITANE, $TiCy^2$.

Ce composé s'obtient, d'après *Doebereiner*, quand on mêle une solution de bichlorure de titane avec du cyanure palladeux, et y versant goutte à goutte une solution de cyanure de mercure. Il se forme un précipité blanc composé de cyanure palladeux et de cyanure de titane. Après le lavage et la dessiccation, on le chauffe dans une cornue à une douce chaleur. Le cyanure de titane se sublime sous la forme d'une masse amorphe, gris blanchâtre, très soluble dans l'eau. Cette solution, mêlée à l'acide chlorhydrique, prend, quand on y plonge une lame d'étain, une couleur violette; elle contient alors du cyanure titaneux et du chlorure sesquititanique.

Quand on mélange à la solution précédente de l'ammoniaque, il se produit une poudre blanche, qui, d'après Doebereiner, est un corps de combinaison bien définie.

PHOSPHURE DE TITANE.

On l'obtient, d'après Chenevix, en faisant fondre, à une très forte chaleur blanche, du phosphate d'acide titanique mêlé à de la poudre de charbon. Le composé a l'aspect métallique; il est blanc, cassant et à cassure grenue.

On obtient encore du phosphure de titane en faisant passer dans un tube de verre chauffé un mélange de phosphure d'hydrogène et de chlorure double de titane et de phosphonium.

COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'AZOTE.

Un des traits caractéristiques de l'histoire du titane est sa facilité de combinaison avec l'azote. Pendant longtemps on a considéré, comme étant du titane pur, un certain nombre de substances présentant l'aspect métallique. C'est à Woehler qu'on doit la connaissance de la nature exacte de ces substances. Ce savant a fait une étude très détaillée de ces azotures de titane. Une partie des résultats qu'il a avancés ont été contredits par Friedel et Guérin.

Woehler admet les combinaisons suivantes :

1° $TiAz$,
2° $Ti^5Az^3 = 2\,TiAz + Ti^3Az$,
3° Ti^3Az^2,
4° $TiCy + 3\,Ti^3Az$.

La combinaison Ti^3Az n'a pas été isolée. Son existence paraît surtout démontrée par la présence de corps dans la dernière des combinaisons, c'est-à-dire de l'azotocyanure de titane.

Friedel et Guérin n'admettent que les combinaisons :

$$Ti^2Az \text{ et } Ti^3Az^2.$$

Ils pensent que les combinaisons TiAz et Ti^5Az^3 admises par Woehler sont des produits identiques à Ti^2Az. — Nous donnerons, sans les discuter, les résultats trouvés par Woehler d'une part, par Friedel et Guérin de l'autre.

Les combinaisons suivantes ont toutes été considérées comme du titane métallique jusqu'à l'époque des travaux de Woehler.

SOUS-AZOTURE DE TITANE, Ti^2Az.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 972) ont obtenu cet azoture en maintenant longtemps un courant de gaz ammoniac sec dans un tube de porcelaine contenant de l'acide titanique ou du sesquioxyde de titane. Quand l'opération a duré suffisamment de temps, on obtient une matière pulvérulente amorphe d'un jaune de laiton, de formule Ti^2Az. Cette substance a une densité égale à 5°,28 à 18 degrés. Elle est fort dure et raye la topaze. En suspension dans l'eau, quand elle est en poudre fine, elle présente une couleur bleue par transparence et jaune par réflexion.

Calciné à l'air, ce corps se transforme en acide titanique. La potasse fondue donne avec lui un dégagement d'ammoniaque. L'acide sulfurique bouillant le transforme également en acide titanique avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'ammoniaque.

Il se forme encore mélangé à du charbon par le passage du cyanogène gazeux sur de l'acide titanique chauffé au rouge.

Enfin c'est ce corps qui se produit sous la forme d'enduit jaune dans la préparation du sesquioxyde de titane, corps qu'Ebelmen avait considéré comme du titane métallique.

Friedel et Guérin ont encore trouvé que ce corps se forme quand on chauffe la combinaison Ti^3Az^2 dans un courant d'ammoniaque ou d'hydrogène. Le corps jaune qui reste est une pseudomorphose de Ti^3Az^2, et a une couleur jaune de laiton.

PROTOAZOTURE DE TITANE, TiAz.

Woehler (*Ann. de phys. et de chimie*, 3e série, t. XXIX, p. 178) a obtenu cet azoture en exposant l'acide titanique fortement chauffé à un courant de gaz ammoniac bien sec, et laissant refroidir l'azoture dans le courant. Il se présente alors sous la forme d'une poudre violet foncé, possédant une couleur rouge-cuivre, analogue à la poudre d'indigo sublimé.

Si dans cette expérience on emploie de l'acide titanique en morceaux, on obtient de l'azoture à l'état de fragments, doués d'un éclat métallique et d'une couleur violette virant au rouge-cuivre. Cependant, dans ce cas, la transformation n'est que superficielle.

Traités de la même manière, des cristaux de rutile deviennent d'un rouge de cuivre foncé à la surface et noirs à l'intérieur.

Analyse.	Calculé.	Woehler. Trouvé.
—	—	—
Ti	63,269	64,66
Az	36,731	35,34

Woehler pense que l'écart entre l'expérience et l'analyse est dû à la transformation partielle de cet azoture en azoture Ti^5Az^3. Il a, en effet, trouvé qu'en calcinant ce corps dans un courant d'hydrogène il donne un composé contenant 65,90 pour 100 de titane; le produit de la calcination ayant été chauffé ensuite dans un courant de gaz ammoniac, fournit au bout de quelque temps 66,6 pour 100 de titane.

Deville et Woehler (*Ann. de phys. et de chimie*, 2e série, t. LII, p. 92) ont trouvé que l'acide titanique chauffé dans un mélange d'hydrogène et d'azote ne donne pas naissance à de l'azoture.

Friedel et Guérin (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 922) pensent que l'azoture précédent n'existe pas, et que la matière analysée par Woehler n'est qu'un mélange de sous-azoture de titane Ti^2Az et de sesquioxyde de titane.

SESQUIAZOTURE DE TITANE, Ti^3Az^2.

Cet azoture a été considéré pendant longtemps comme étant du titane pur. Ainsi H. Rose et Liebig avaient obtenu par la réaction du gaz ammoniac sur le

chlorure de titane à haute température une matière rouge de cuivre, à apparence cristalline, présentant toutes les apparences d'un corps métallique, qu'ils avaient identifié avec le titane. Ce corps cependant est différent comme aspect de celui qui se produit par la réaction du potassium sur le fluotitanate de potasse. Pour expliquer cette différence, on avait admis qu'il y a des modifications allotropiques du titane, et que les diverses modifications se produisent dans des conditions physiques différentes.

C'est à Woehler (*Ann. de phys. et de chimie*, 3[e] série, t. XXIX, p. 175) qu'on doit de connaître la véritable nature de ce corps à aspect de cuivre. Ce savant reconnut que la combustion de ce corps ne donne pas la quantité théorique d'acide titanique. Projeté dans de la potasse fondue, ce corps donne naissance à un abondant dégagement d'ammoniaque; il en est encore de même quand on le calcine dans un courant de vapeur d'eau. Il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque dans cette opération. Chauffé dans un courant de chlore, il brûle et donne du bichlorure de titane; mais il ne forme pas du chlorure double de cyanogène et de titane quand on le mélange intimement avec de la poudre de charbon.

Pour déterminer la composition de cet azoture, Woehler a dosé le titane à l'état d'acide titanique et déduit l'azote par différence. Pour cela, il a brûlé ce corps dans un creuset de platine placé sur la lampe à alcool; l'opération dura plus d'une heure. Les lamelles bleuissent d'abord, puis brûlent plus lentement. A un moment donné les lamelles éclatent avec bruit; ce phénomène se manifeste au moment où l'oxydation étant à peu près complète on augmente la chaleur. Il se passe là un phénomène analogue à celui qu'a constaté H. Rose lors du passage d'une des modifications de l'acide titanique dans l'autre.

Analyse.	Calculé.	Woehler. Trouvé (moyenne).
Ti	72,1	72,24
Az	27,9	»

Woehler et Deville (*Ann. de phys. et de chimie*, 3[e] série, t. LII, p. 97) ont indiqué une procédé pour préparer l'azoture de titane facilement. On met un peu de chlorure de titane dans une petite cornue communiquant avec un tube dont la partie antérieure renferme du sel ammoniac bien pur et bien sec; l'autre partie est maintenue au rouge vif; on chauffe légèrement le chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se volatilise, et à ce moment on fait arriver les vapeurs de chlorure de titane, qui se mêlent avec les vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. Les deux corps en vapeurs réagissent l'un sur l'autre. Il y a production d'acide chlorhydrique qui se dégage et d'azoture de titane, qui recouvre entièrement les parois intérieures du tube sous forme d'un enduit rouge-cuivre métallique.

C'est encore, sans doute, cet azoture, mélangé probablement de titane pur, qui se produit par suite du passage de l'azote à travers les creusets quand on essaye de réduire l'acide titanique par le charbon à haute température. On obtient ainsi un corps d'aspect cristallin, brillant, de couleur cuivrée. Il est

extraordinairement dur, raye le verre, l'acier et même l'agate. Il ne se dissout dans aucun acide, à l'exception de l'acide fluorhydrique mélangé d'acide nitrique. Le nitre en fusion l'attaque lentement et sans détonation.

AZOTURE DE TITANE, Ti^5Az^3.

Woehler a obtenu cet azoture en faisant chauffer vivement la combinaison Ti^3Az^2 dans un courant d'hydrogène sec et laissant refroidir le produit dans ce gaz. Avant même que la température soit arrivée au rouge, l'azote commence à se dégager à l'état d'ammoniaque. Cette action est très intéressante en ce qu'il y a là un phénomène très net dans lequel il y a synthèse de l'ammoniaque. Si l'on a employé de l'azoture de titane en lamelles brillantes et colorées en rouge-cuivre, on obtient la nouvelle combinaison sous la forme de paillettes jaunes à éclat métallique.

Réduit en poudre, cet azoture est bronzé et privé de son reflet métallique.

Analyse.	Woehler. Trouvé.		Calculé.
—	I.	II.	—
Ti	74,13	73,94	74,16
Az	25,87	26,06	25,84

L'analyse de ce composé a été faite en dosant le titane à l'état d'acide titanique.

Woehler pense qu'on obtient encore ce corps par l'action du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique sur l'acide titanique. Mais, dans ces réactions, il y a production du charbon qui enduit l'azoture. Ce qu'il y a de curieux, c'est qu'il ne se produise pas de cyanoazoture dans cette opération.

Cet azoture se produit encore quand on fait chauffer à très haute température l'azoture Ti^3Az^2 dans un creuset de porcelaine entouré de poudre de charbon Mais la décomposition du sesquiazoture de titane n'est jamais complète dans ces circonstances.

Friedel et Guérin estiment que cet azoture n'existe pas, et qu'il est identique au protoazoture qu'ils ont décrit.

AZOTOCYANURE DE TITANE, $TiCy,3Ti^3Az$.

Ce corps est connu depuis longtemps, mais il a été considéré, jusqu'au moment des recherches de Woehler, comme du titane métallique.

Il fut observé, en 1822, dans l'usine de Merthyr-Tydwil, en Angleterre, au milieu de scories ferrugineuses rassemblées dans le cendrier d'un haut fourneau, sous la forme de petits cristaux cubiques rouges et brillants que l'on prit d'abord pour du sulfure de fer, jusqu'à ce que Wollaston les examinât. Wollaston admit qu'ils constituaient du titane pur. Cette même substance a été retrouvée depuis dans beaucoup de hauts fourneaux. Blumenau, dans le haut

fourneau de Rübeland, dans le Harz, en a trouvé une masse s'élevant jusqu'à 40 kilogrammes. Ces cristaux sont en général accompagnés de silicate de fer; ils se présentent sous la forme de cubes parfaits. Ils rayent l'agate. Leur densité est de 5°,3. Ils sont infusibles au chalumeau, et le feu d'oxydation les altère seulement à leur surface. Le borax ni le carbonate de soude n'attaquent ces cristaux.

Pour purifier ces cristaux, Werner a employé la méthode suivante : la masse qui les renferme est broyée grossièrement, mais non pulvérisée, puis traitée par l'acide sulfurique étendu, puis par l'eau régale. Il reste une matière cuivrée, contenant comme impureté une substance noire qui est du graphite ou du silicium. Par trituration avec un pilon de bois, on détache encore des cristaux une partie de ces matières, qui sont entraînées par lévigation. On les chauffe ensuite dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. La masse reprise par l'eau est débarrassée des sels alcalins, chauffés avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'acide fluorhydrique étendu.

Woehler a reconnu que ces beaux cristaux constituent une combinaison double de cyanogène et d'azote avec le titane. Ils contiennent toujours un petit excès de graphite dont il est bien difficile de les débarrasser. Ce savant a, en effet, constaté que ces cristaux chauffés avec du chlore sec donnent naissance à du chlorure de titane liquide, en même temps que des cristaux jaune-citron, qui sont du chlorure double de titane et de cyanogène. Ces cristaux dissous par l'eau dégagent de la chaleur. Après qu'on a débarrassé la liqueur du chlore libre que contiennent ces cristaux au moyen d'un peu de mercure, on sent nettement l'odeur irritante du chlorure de cyanogène, que l'on peut même isoler par distillation.

Ces cristaux, chauffés avec de la potasse fondue, laissent dégager de l'ammoniaque. Chauffés dans un courant de vapeur d'eau, ils donnent bien naissance à de l'acide titanique et à de l'hydrogène, comme l'avait observé Regnault; mais cet hydrogène est mélangé à de l'ammoniaque et à de l'acide cyanhydrique. Si l'on examine l'acide titanique produit dans l'attaque des cristaux par la vapeur d'eau, on trouve qu'il se présente sous l'aspect d'agrégats de cristaux d'anatase, agrégats conservant la forme des cubes employés.

Woehler, pour être fixé sur la composition de ce corps, a commencé par les purifier. Pour cela, des cristaux choisis avec soin et paraissant les plus purs sont traités successivement par de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. Après ces traitements suivis de lavages à l'eau, il reste une matière qui paraît homogène, et dans laquelle on ne distingue plus qu'au microscope quelques parcelles d'une matière noire analogue au graphite.

Pour être sûr qu'outre ce graphite il y a du carbone combiné, Woehler a constaté d'abord qu'un mélange d'azoture de titane et de graphite ne donne pas avec le chlore de chlorure double de titane et de cyanogène. Il a analysé ce corps en dosant le titane à l'état d'acide titanique. Pour cela, il brûlait les cristaux soit dans l'oxygène, soit dans la vapeur d'eau, soit dans du bisulfate de potasse en fusion. L'azote était dosé volumétriquement en recueillant l'azote dégagé dans la combustion de ce corps en présence du sulfate acide de potasse;

le charbon à l'état d'acide carbonique en brûlant les cubes avec de l'oxyde de cuivre, de plomb ou de mercure, ou encore avec du chlorate de potasse.

Il a trouvé ainsi que ces cristaux correspondent à la formule :

$$3Ti^3Az,TiCy.$$

Analyse.	Trouvé.	Calculé.
—	—	—
Ti	77,26	78,00
Az	18,30	18,11
C combiné	3,64	3,89
Graphite	0,92	»

Woehler pense que ces cristaux se forment par l'action, sur l'acide titanique, des cyanures qui se produisent dans les hauts fourneaux. Il a, en effet, pu reproduire ces cubes en chauffant dans un creuset fermé un mélange de ferrocyanure de potassium et d'acide titanique.

Woehler et H. Sainte-Claire Deville (*Ann. de phys. et de chimie*, 5e série, t. LII, p. 92) ont mis en évidence la facilité de combinaison du titane, soit avec l'azote seul, soit avec l'azote et le charbon, par une série d'expériences très curieuses. Ces savants ont reconnu que, dans toutes les circonstances où l'acide titanique peut être ramené à l'état de titane métallique, l'azote pouvant intervenir dans la réaction, ce corps se combine avec le titane avec dégagement de chaleur et même de lumière.

La facilité de combinaison de l'azote avec le titane est telle qu'on peut se servir d'un mélange d'acide titanique et de charbon pour protéger les creusets contre l'introduction de l'azote, dans le cas où ce gaz pourrait troubler les opérations.



TABLE DES MATIÈRES

MOLYBDÈNE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU MOLYBDÈNE.

ACIDE MOLYBDIQUE.

MOLYBDATES

MOLYBDATES DE POTASSE.

MOLYBDATES DE SOUDE.

MOLYBDATES D'AMMONIAQUE.

MOLYBDATES DE MAGNÉSIE.

MOLYBDATES D'ARGENT.

VANADIUM

ACIDE VANADIQUE.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE VANIDIQUE.

SULFATES D'ACIDE VANADIQUE.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES VANADATES.

VANADATES DE POTASSE.

MÉTAVANADATES DE POTASSE.

BIVANADATES DE POTASSE.

TRIVANADATES DE POTASSE.

VANADATES D'AMMONIAQUE.

TRIVANADATES D'AMMONIAQUE.

VANADATES DE SOUDE.

MÉTAVANADATES DE SOUDE.

VANADATES DE LITHINE.

VANADATES DE CHAUX.

VANADATES DE STRONTIANE.

VANADATES DE BARYTE.

MÉTAVANADATES DE BARYTE.

VANADATES DE MAGNÉSIE.

VANADATES D'ARGENT.

VANADATES DE PLOMB.

VANADATES MÉTALLIQUES.

CHLOROVANADATES.

IODOVANADATES.

FLUOXYVANADATES.

BROMURE DE VANADIUM.

AZOTURES DE VANADIUM.

TITANE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TITANE.

BROOKITE.

HYDRATES D'ACIDE TITANIQUE.

TITANATES DE POTASSE.

TITANATES ACIDES DE POTASSE.

TITANATES DE SOUDE.

SILICOTITANATES.

FLUORURES DE TITANE.

FLUOTITANATES.

CHLORURES DE TITANE.



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A. rue Mignon, 2, Paris.